

KOHLENSTOFFADDITIVE FÜR NEGATIVE ELEKTRODEN VON MODERNEN BLEI-SÄURE BATTERIEN

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



durchgeführt am
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
Würzburg



vorgelegt von

Jochen Settelein
geboren in Schweinfurt

Würzburg 2019



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Garche

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Garche
3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von April 2013 bis Dezember 2017 am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, angefertigt.

Im Rahmen dieser Dissertationen wurden mehrere Masterarbeiten betreut, deren Messungen zum Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Hierzu zählen die Masterarbeiten von Herrn Matthias Rumpel (2016) und Herrn Heinrich Leicht (2017), welche in Kapitel 4.2 bzw. 4.1 Verwendung finden, sowie die Masterarbeit von Herrn Jonas Oehm (2017), welche in Kapitel 5 einfließt. Alle drei Masterarbeiten wurden ebenfalls am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, angefertigt. Die Datenanalyse und wissenschaftliche Interpretation der Ergebnisse fand in enger Diskussion mit den Masteranden statt. Sie haben einer Weiterverwendung der Messdaten in dieser Dissertation zugestimmt.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Blei-Kohlenstoff Batterien in Zeiten der Energiewende	7
2.	Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	11
3.	Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	15
3.1	Elektrochemische Grundlagen	15
3.1.1	Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt	15
3.1.2	Strom-Potential-Charakteristik der Wasserstoffentwicklung	25
3.1.3	Keimbildung und -wachstum	27
3.2	Grundlagen der Blei-Säure Batterie	33
3.2.1	Thermodynamische Situation und Aufbau	33
3.2.2	Optimieren des negativen Aktivmaterials durch Kohlenstoffadditive ..	41
3.3	Amorphe und polykristalline Kohlenstoffe	48
3.3.1	Strukturelle Eigenschaften	49
3.3.2	Elektrochemische Eigenschaften	53
4.	Elektrochemische Aktivität von glasartigem Kohlenstoff	63
4.1	Evaluierung der Messmethodik	64
4.1.1	Messung mittels rotierender Scheibenelektrode	64
4.1.2	Empfindlichkeit des Messsystems	66
4.2	Analyse der elektrochemischen Reaktionen	70
4.2.1	Variation des positiven Umkehrpotentials	70
4.2.2	Variation der Geschwindigkeit der Potentialänderung	73
4.3	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie	75
4.4	Einfluss der Oberflächenterminierung auf die Wasserstoffentwicklung	78
4.5	Zusammenfassung	81
5.	Amorphe Kohlenstoffe in negativen Blei-Elektroden	85

5.1	Struktur der amorphen Kohlenstoffe	87
5.2	Struktur des negativen Aktivmaterials	89
5.3	Strom-Potential-Charakteristik der Blei-Kohlenstoff Elektroden	91
5.3.1	Zyklovoltammetrie an negativen Blei-Kohlenstoff Elektroden	91
5.3.2	Wasserstoffentwicklung	95
5.3.3	Doppelschichtkapazität	99
5.3.4	Pb/PbSO ₄ -Reaktion	102
5.4	Dynamische Stromaufnahme	104
5.4.1	Abhängigkeit zur Kohlenstoff-Oberfläche	104
5.4.2	Korrelation mit der Strom-Potential Charakteristik	108
5.5	Zusammenfassung	112
6.	Elektrokristallisation von Blei auf Graphit	115
6.1	Evaluierung der Messmethodik	116
6.1.1	Auswahl des Modellsystems	117
6.1.2	Mikroskopische Analyse des Keimwachstums	119
6.1.3	Chronoamperometrische Analyse der Nukleation	123
6.2	Einfluss von oberflächenaktiven Additiven	127
6.3	Einfluss der Graphit-Art	131
6.4	Auswirkung auf die Strom-Potential-Charakteristik	136
6.5	Verhalten in negativen Bleielektroden	139
6.6	Zusammenfassung	142
7.	Zusammenfassung und Ausblick	145
8.	Experimentelles	153
8.1	Herstellung negativer Blei-Kohlenstoffelektroden	153
8.2	Labortestzellen	155
8.3	Instrumentelles	156
8.3.1	Elektrochemische Messtechnik	156
8.3.2	Strukturelle und chemische Analysemethoden	157
	Literaturverzeichnis	161
	Nomenklatur	173
	Danksagung	177

KAPITEL 1

BLEI-KOHLLENSTOFF BATTERIEN IN ZEITEN DER ENERGIEWENDE

Im Jahr 1860 präsentierte Gaston Planté erstmalig einen Blei-Säure-Akkumulator der Öffentlichkeit.^[1] Seitdem ist die Blei-Säure Batterie das bislang wichtigste und meistverkaufte elektrochemische Speichersystem der Welt. Die Gründe für diesen Erfolg sind naheliegend. So ist der Aufbau der Batterie sehr einfach und die Herstellung kostensparend. Hinzu kommen eine hohe Robustheit und Sicherheit im Betrieb, sowie eine nahezu hundertprozentige Ressourceneffizienz. Für letztere ist zum einen die hohe Rücklaufquote an Altbatterien verantwortlich. Gemittelt über die letzten drei Jahre betrug diese laut Bundesministerium für Umwelt und Naturschutz 102 %.^[2] Demnach werden aktuell mehr Batterien eingesammelt als in den Jahren zuvor verkauft wurden. Zum anderen liegt die Recyclingeffizienz, bezogen auf die gesamte Batterie, bei etwa 85 %^[3], bezogen auf den Anteil an Schwermetall, sogar bei über 97 %.^[4] Die hohe Ressourceneffizienz sorgt durch eine preisgünstige Wiederverwertung für eine nachhaltige Technologie mit einer geschlossenen Wertschöpfungskette.

Infolge der genannten Vorteile, findet sich dieser Batterietyp in einer Vielzahl an Anwendungen wieder. Neben stationären Anwendungen wie beispielsweise zur Notstromversorgung, wird ein Großteil der Batterien heutzutage in Flurförderfahrzeugen wie Gabelstaplern eingesetzt oder in mobilen Kehr- und Putzmaschinen. Den mit Abstand größten Absatzmarkt, stellt jedoch die Automobilindustrie dar, mit über 50 % der weltweit installierten Energie. Hier wird die Batterie bereits seit Jahrzehnten als Energielieferant zum Starten des Verbrennungsmotors eingesetzt.^[5]

Je nach Anwendungszweck existieren unterschiedliche Anforderungsprofile an die Blei-Säure Batterie. So müssen Batterien für unterbrechungsfreie Stromversorgung vor allem eine lange kalendarische Lebensdauer aufweisen, Traktionsbatterien für Gabelstapler eine hohe Zyklenstabilität bei tiefen Entladungen besitzen und Starterbatterien im Automobilbereich hohe Entladeströme bei geringen Temperaturen liefern sowie eine einfache Wartung garantieren. All diese Anwendungsfelder haben dabei gemeinsam, dass sich die Batterie hauptsächlich im vollgeladenen Zustand befindet und nach jeder Entladung unverzüglich wieder aufgeladen wird. Auf diese Weise kann eine sehr hohe Lebensdauer der Batterie erzielt werden.

Verbunden mit der Energiewende und der voranschreitenden Hybridisierung des Automobilmarktes, entsteht ein deutlich verändertes Anforderungsprofil an die klassische Autobatterie.^[6] Grundsätzlich gilt, je höher der Hybridisierungsgrad des Fahrzeugs, desto höher der elektrische Energieumsatz in der Batterie und desto leistungsstärkere und zyklenstabilere Speicher werden benötigt.^[7] Bereits für gering hybridisierte Systeme, welche lediglich mit Stopp-Start Funktion und Bremsenergieerückgewinnung (Rekuperation) arbeiten, sogenannte Mikro-Hybrid-Fahrzeuge, kann eine herkömmliche Starterbatterie nicht mehr sinnvoll eingesetzt werden. Vor allem im Stadtverkehr steigt die Beanspruchung durch die vermehrten Start-Vorgänge um ein Vielfaches. Hinzu kommt, dass das Aufladen der Batterie mithilfe der Bremsenergie ermöglicht werden muss, um eine weitere CO₂-Einsparung zu erzielen. Die Folge ist, dass sich die Batterie dauerhaft im teilgeladenen Zustand befindet und für eine ausreichende Rekuperationseffizienz zudem hohe Ladeströme annehmen muss. Sowohl die lange Verweilzeit im teilgeladenen Zustand, als auch die benötigten hohen Ladeströme widersprechen dem Leistungsprofil der im letzten Jahrhundert entwickelten Bleibatterie jedoch erheblich. Da Mikro-Hybrid-Fahrzeuge in den nächsten Jahrzehnten voraussichtlich den Großteil des weltweiten Automobilmarktes abbilden werden, entsteht folglich ein hoher Entwicklungsbedarf seitens der Batterieindustrie für eine auf diesen neuen Anwendungszweck zugeschnittene Bleibatterie.^[5]

Zentraler Aspekt dieser neuen Batterie ist die Erhöhung der Stromaufnahme und damit einhergehend die Verbesserung der Zyklenstabilität beziehungsweise Lebensdauer im teilgeladenen Zustand. Gleichzeitig dürfen bestehende Kriterien wie die kalendarische Lebensdauer, das Gewicht, der Preis sowie die Wartungsfreiheit nicht verschlechtert werden. Karden *et al.* konnten zeigen, dass die CO₂-Ersparnis eines teilhybridisierten Fahrzeugs basierend auf einer 12 V Blei-Säure Batterie beinahe linear mit der Stromaufnahme ansteigt und bereits bei einem durchschnittlichen Wert von 2 A pro Amperestunde nomineller Batteriekapazität (zukünftig angegeben als 2 A(Ah)⁻¹) über

50 % der Treibstoffersparnis verglichen mit einem Vollhybriden mit Lithium-Ionen Batterie erreicht.^[8] Bezogen auf die um ein Vielfaches höheren Investitionskosten im Falle des Vollhybrid-Fahrzeuges hätten Mikro-Hybrid Fahrzeuge mit Blei-Säure Batterien und mittleren Ladeströmen von 2 A(Ah)^{-1} einen erheblichen Kostenvorteil gegenüber stärker hybridisierten Fahrzeugen und demnach eine sehr hohe Attraktivität für Automobilhersteller, Verbraucher und Umwelt. Aktuelle Studien zeigen allerdings auch, dass die durchschnittliche Stromaufnahme einer neuen Blei-Säure Batterien deutlich unter 1 A(Ah)^{-1} liegt und bei Betrieb im teilgeladenen Zustand innerhalb weniger Wochen weiter abfällt.^[9] Hinzu kommt, dass die Stromaufnahme stark von der elektrischen Vorgeschichte der Batterie abhängt. Je nachdem ob die Batterie frisch entladen wurde, bereits einen kurzen Ladepuls gesehen hat oder sich in einer langen Ruhephase befindet, kann die Stromaufnahme um mehr als eine Größenordnung schwanken.^[9] Aus diesem Grund wurde vor kurzem die Prüfung der dynamischen Stromaufnahme (engl. *dynamic charge acceptance*, kurz DCA) in die europäische Norm für Blei-Akkumulatoren-Starterbatterien aufgenommen.^[10] Die DCA liefert einen mittleren Ladestrom bezogen auf die Ladung der Batterie und berücksichtigt dabei Ladephasen nach unterschiedlicher Vorgeschichte wie der Ladung, der Entladung oder einer Ruhephase.^[8]

Die Hauptursache für niedrige Ladeströme und eine geringe DCA liegt in der negativen Elektrode begründet. Im Gegensatz zur positiven Elektrode sind die spezifische Oberfläche und Porosität der negativen Aktivmasse deutlich geringer und die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen deshalb sehr langsam. Das Verweilen im teilgeladenen Zustand verstärkt diese Problematik weiter, da durch Rekristallisationsprozesse auf der Elektrodenoberfläche zunächst kleine, leicht lösliche Bleisulfatkristalle über die Zeit in sehr grob-körnige Bleisulfatkristalle umgewandelt werden. Die Folge ist eine irreversible Sulfatierung, welche mit einem Kapazitätsverlust einher geht.^[11,12] Um dem entgegenzuwirken, wird vermehrt an optimierten Aktivmasserezepturen für negative Elektroden geforscht. Ziel ist, mithilfe von Aktivmaterialzusätzen, sogenannten Additiven, die Aktivität beziehungsweise Reversibilität der Ladereaktion im teilgeladenen Zustand zu steigern. Vor allem ein Zusatzstoff hat aufgrund seiner positiven Effekte besonders große Aufmerksamkeit erlangt: der Kohlenstoff.

Im Speziellen werden graphitische und amorphe Kohlenstoffpulver verwendet, da sie säurestabil sind und kostengünstig in einer Vielzahl an Formen und Ausführungen herzustellen sind. Es konnte mehrfach gezeigt werden, dass die Zyklenlebensdauer im teilgeladenen Zustand bei hohen Stromraten durch Erhöhung des Anteils an Kohlenstoffpulver erheblich verbessert werden kann.^[13,14] Dabei wurden verschiedene

Kohlenstoffmaterialien verwendet, welche grundsätzlich alle eine Leistungssteigerung bezogen auf herkömmliche Aktivmaterialzusammensetzung bewirken, jedoch abhängig von Struktur und Form unterschiedliche Zugabemengen erfordern. Neben diversen Rußen (engl. *carbon black*), wurden graphitische Pulver, Aktivkohlen und faserartige Kohlenstoffe untersucht.^[15] Die besten Ergebnisse konnten durch Zugaben von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Kohlenstoff erzielt werden. In diesem Bereich liefert der Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Dichte etwa 2 % bis 10 % des Volumens der Aktivmasse. Bezogen auf die spezifische Oberfläche kann vor allem bei hochoberflächigen Kohlenstoffen ein Großteil der spezifischen Elektrodenoberfläche durch das Additiv gestellt werden. Nicht zuletzt deswegen wird heutzutage bei Verwendung solcher Kompositelektroden von sogenannten Blei-Kohlenstoff Batterien gesprochen.

KAPITEL 2

PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Die Verwendung von Kohlenstoffadditiven in negativen Elektroden von Blei-Säure Batterien entspricht mittlerweile dem Stand der Technik. Allerdings besteht bis zum heutigen Zeitpunkt kein ausreichendes Verständnis für die zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse und Mechanismen, welche der Kohlenstoff auslöst. Hinzu kommt, dass ein klarer Zusammenhang zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Additive und den Leistungsdaten der entsprechenden Blei-Kohlenstoff Batterie nicht existiert. Die Ursachen hierfür liegen vor allem in der Komplexität des Systems begründet, aber auch in der kaum vorhandenen, öffentlich geförderten Forschung an dieser Thematik. Sowohl die Batterieherstellern, als auch die Kohlenstoffindustrie, können oftmals nur durch kosten- und zeitintensive Material-Screenings neue Additive testen und vergleichen – eine zielgerichtete Materialentwicklung findet selten statt. Die Folge ist, dass die dringend notwendige Steigerung der dynamischen Stromaufnahme und der Zyklenfestigkeit im teilgeladenen Zustand nur sehr langsam erfolgen kann. Um eine signifikante Verbesserung zu erreichen, sind Additive mit maßgeschneiderten Eigenschaften nötig. Hier fehlt es jedoch an entsprechendem Know-how bezüglich der entscheidenden Materialparameter.

Die Komplexität des Systems, welche der Vielzahl an Prozessschritten im Herstellungsprozess der Batterie und der Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit anderen Zusätzen im Aktivmaterial geschuldet ist, kann nur durch eine systematische Herangehensweise aufgelöst werden. Hierfür fehlt es an standardisierten und sinnvollen Testmethoden, die einen objektiven Vergleich unterschiedlicher Additive ermöglichen und somit Rückschlüsse auf die elektrochemische Wirkweise der Zusätze erlauben. Gleichzeitig eignen sich kommerziell erhältliche Kohlenstoffpulver nur bedingt zu systematischen

Untersuchungen, da deren Materialparameter nicht beliebig eingestellt werden können. Hinzu kommt, dass typische Materialeigenschaften, wie sie in den Datenblättern der Kohlenstoffhersteller zu finden sind, nicht genügen, um eine Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode vorherzusagen, oder Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufzustellen. Die Klassifizierung von Zusätzen muss deshalb um die relevanten elektrochemischen Materialparameter mithilfe zusätzlicher, elektrochemischer Analysemethoden erweitert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkweise von Kohlenstoffadditiven in negativen Elektroden von Blei-Säure Batterien systematisch zu ergründen, um erstmals eine Erklärung zu geben, auf welche Weise der Kohlenstoff die Stromaufnahme der Batterie erhöht. Hierfür müssen zum einen neue elektrochemische Analysemethoden evaluiert werden, die das Verhalten des Additivs als Teil des negativen Aktivmaterials erklären können. Zum anderen soll mithilfe maßgeschneiderter Kohlenstoffe eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung zur dynamischen Stromaufnahme negativer Blei-Kohlenstoff Elektroden hergestellt werden.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst werden in Kapitel 3 die notwendigen Grundlagen zur Elektrochemie im Allgemeinen und im Speziellen zur Blei-Säure Batterie und zu Kohlenstoff eingeführt. Hierbei wird vor allem Wert auf den Stand der Wissenschaft und Technik bezüglich der Verwendung von Kohlenstoffadditiven in Blei-Säure Batterien gelegt (Kapitel 3.2.2) sowie bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstoff in wässrigen Systemen (Kapitel 3.3.2). Bevor Aussagen zur Wirkung des Kohlenstoffs als Additiv in Bleielektroden gemacht werden, soll in Abschnitt 4 zunächst ein grundsätzliches Verständnis über die elektrochemische Aktivität von Kohlenstoff in verdünnter Schwefelsäure erlangt werden. Dabei werden am Beispiel von glasartigem Kohlenstoff die wichtigsten elektrochemisch ablaufenden Reaktionen an der Phasengrenze Kohlenstoff/verdünnte Schwefelsäure bestimmt und diskutiert. In Kapitel 5 folgt schließlich eine systematische Untersuchung des Einflusses der spezifischen Oberfläche von amorphem Kohlenstoffpulvern auf die elektrochemischen Eigenschaften negativer Elektroden. Durch die Verwendung von Kohlenstoffen mit definierter Partikelgröße soll erstmals eine klare Struktur-Eigenschafts-Beziehung zur elektrochemischen Aktivität der Elektrode und ihrer dynamischen Stromaufnahme hergestellt werden. In Kapitel 6 wird eine neue elektrochemische Charakterisierungsmethode evaluiert, die es erlauben soll, Kohlenstoff bezüglich seiner elektrochemisch aktiven Keimzentren zu untersuchen. Hierfür wird die elektrolytische Abscheidung von Blei auf Graphit-Elektroden analysiert und eine Korrelation der Keimzahldichte zur elektrochemischen Aktivität der Blei-Kohlenstoffelektrode hergestellt.

Schließlich werden in Kapitel 7 die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsthemen gegeben. Kapitel 8 beinhaltet zusätzliche experimentelle Details, die in der Ergebnisdiskussion der vorangegangenen Kapitel dem Lesefluss geschadet hätten, aber dennoch aus wissenschaftlicher Sicht zu erwähnen sind. Am Ende der Arbeit befinden sich das Literaturverzeichnis sowie eine Auflistung aller relevanten Abkürzungen.

KAPITEL 3

THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK

3.1 ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN

3.1.1 DIE GRENZFLÄCHE ZWISCHEN ELEKTRODE UND ELEKTROLYT

DAS ELEKTROCHEMISCHE POTENTIAL

Taucht ein elektrischer Leiter, die Elektrode, in eine ionisch leitende Flüssigkeit, den Elektrolyt, so entsteht aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen eine Ladungsverschiebung an der Fest-Flüssig-Phasengrenze. Ursache hierfür ist das Bestreben des Systems Elektrode/Elektrolyt ein Gleichgewicht zwischen den chemischen Potentialen beider Phasen auszubilden. Das chemische Potential μ_i einer Spezies i beschreibt dabei allgemein die Energie, die nötig ist, um ein Mol dieser Spezies aus dem Unendlichen in die betrachtete Phase aufzunehmen. Im Falle elektrolytischer Phasen, in denen die Spezies gelöst vorliegt, besteht außerdem eine Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration oder genauer der Aktivität a_i der Spezies, wodurch sich folgender Zusammenhang ergibt:^[16,17]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1)$$

mit dem chemischen Potential μ_i^0 unter Standardbedingungen, der universellen Gaskonstante R und der Temperatur T in Kelvin. Besitzen die Phasen ein unterschiedliches elektrisches Potential, wie es an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt grundsätzlich der Fall ist, so muss zusätzlich elektrische Arbeit aufgewendet werden, um ein Mol der Spezies i mit der Wertigkeit z_i auf das

entsprechende elektrische Potential φ_i anzuheben. Dies wird im sogenannten elektrochemischen Potential μ_i^* berücksichtigt:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi_i, \quad (2)$$

wobei F die Faradaykonstante ist. Werden zwei unterschiedliche Phasen 1 (Elektrode) und 2 (Elektrolyt) in direkten Kontakt gebracht, gilt nach Ausbilden des elektrochemischen Gleichgewichtszustands $\mu_1^* = \mu_2^*$ allgemein:

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 + zF \varphi_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 + zF \varphi_2 \quad (3)$$

Durch Umstellen ergibt sich daraus für die Potentialdifferenz beider Phasen $\varphi_0 = \varphi_2 - \varphi_1$, die sogenannte Galvani-Spannung (Nernstsche Gleichung) zu

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

mit der Standard-Galvani-Spannung $\varphi_{00} = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{zF}$.

Die Galvani-Spannung beschreibt somit das Gleichgewichtspotential der Mischphase, welche neben der Temperatur vor allem von den Aktivitäten a_i beider Phasen abhängt. Für Metallionenelektroden, bei welchen eine Metallelektrode (Me) in eine Lösung aus ihrem zugehörigen Metallion (Me^{z+}) taucht, kann die Aktivität der festen Phase $a_{\text{Me}} = 1$ gesetzt werden, wodurch sich ein vereinfachtes Nernstsche Gleichgewichtspotential von

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (5)$$

ergibt.

Handelt es sich um eine inerte Elektrode, welche nur als Elektrokatalysator für die Reaktion zwischen zwei oder mehr Phasen dient, können die Aktivitäten der gelösten Spezies mithilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnet werden.^[17] Für einen einfachen Redoxprozess nimmt die Nernstsche Gleichung die Form

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (6)$$

an. Für komplexe Redoxreaktionen mit i beteiligten Spezies und der jeweiligen stöchiometrischen Wertigkeit ν_i ergibt sich die allgemeine Darstellung

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \sum \nu_i \cdot \ln a_i. \quad (7)$$

Die direkte Messung von Gleichgewichtspotentialen an einer Elektrode kann nur durch Vergleich mit dem Gleichgewichtspotential einer weiteren Elektrode im selben Elektrolyt erfolgen. Durch eine stromlose Messung kann so die Differenz der Galvani-Spannungen

beider Elektroden $E_o = \varphi_o(1) - \varphi_o(2)$, die sogenannte elektromotorische Kraft der Zelle, bestimmt werden. Sie ist, analog zu den Galvani-Spannungen der einzelnen Elektroden, abhängig von der Konzentration der beteiligten Spezies, der Temperatur und, im Falle gasförmiger Phasen, vom Gasdruck. Unter Normbedingungen entsprechen die Galvani-Spannungen der Elektroden ihren Standard-Potentialen, welche in Form der sogenannten elektrochemischen Spannungsreihe in tabellierter Form nachzulesen sind.^[18]

DIE ELEKTROLYTISCHE DOPPELSCHICHT

Grundsätzlich führt die Ausbildung eines elektrochemischen Gleichgewichts, wie es im vorangegangenen Kapitel beschrieben ist, zum Entstehen einer Raumladungszone an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. Durch das Anpassen der chemischen Potentiale beider Phasen wird eine elektronische Überschussladung innerhalb der Elektrodenoberfläche erzeugt, welche eine entsprechende ionische Gegenladung im Elektrolyten zur Folge hat. Diese Ladungstrennung wird als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet.

Ein anerkanntes Modell, welches gute Übereinstimmungen zu experimentellen Ergebnissen liefert, wurde von Grahame 1947 eingeführt und beruht auf den Vorarbeiten von Helmholtz, Gouy, Chapman und Stern.^[19-22] Grahame's Modell teilt die Raumladungszone im Elektrolyten in eine starre Schicht festgebundener Ionen unmittelbar an der Elektrodenoberfläche ein, sowie in eine in den Elektrolyt reichende, diffuse Schicht.^[23] Die starre Doppelschicht umfasst dabei die sogenannte innere und äußere Helmholtz-Schicht. Ein entsprechendes Schema des Modells ist in Abbildung 1 dargestellt.

Im wässrigen Medium besteht die innere Helmholtz-Schicht aus einer Monolage an Wassermolekülen, die entsprechend ihres Dipolcharakters ausgerichtet sind, sowie spezifisch adsorbierten und teilweise desolvatisierten Ionen. Die äußere Helmholtz-Schicht wird hingegen durch die elektrostatische Wechselwirkung festgebundener Wassermoleküle und solvatisierter Ionen beschrieben, welche jedoch nicht in direktem Kontakt mit der Elektrodenoberfläche stehen. Infolge der Kompaktheit kann ein linearer Potentialabfall innerhalb der starren Doppelschicht angenommen werden.

Der Bereich der diffusen Doppelschicht kann durch eine Boltzmann-Verteilung von ionischen Überschussladungen beschrieben werden, welche zu einem exponentiell abklingenden Potentialverlauf führt. Aufgrund der mit zunehmendem Abstand zur Elektrodenoberfläche abfallenden, elektrostatischen Anziehung, nimmt folglich auch die Konzentration von Überschussladungen stetig ab. Die Raumladungszone der diffusen

Schicht hängt dabei stark von der Ionenstärke des Elektrolyten ab und ist größer, je geringer die Ionenkonzentration im Elektrolyten ist.

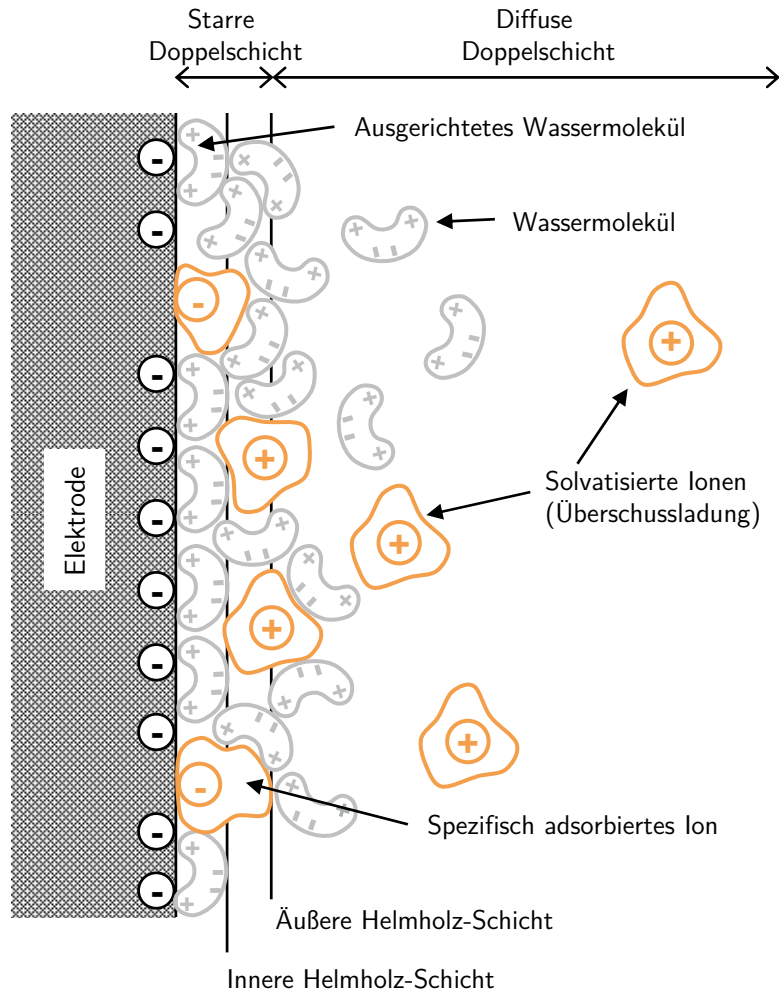


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht im wässrigen Medium nach dem Modell von Grahame (angelehnt an Hamann und Vielstich^[17]).

Die Gesamtkapazität C_{DS} der in der Doppelschicht gespeicherten Ladung kann aus den Kapazitäten der starren und diffusen Schichten C_{starr} und C_{dif} nach Gleichung (8) berechnet werden. Für hinreichend konzentrierte Elektrolyte (ab ca. $0,1 \text{ mol l}^{-1}$) kann die diffuse Doppelschicht vernachlässigt werden und die Doppelschichtkapazität in guter Näherung durch die der starren Helmholtz-Schicht beschrieben werden.^[17]

$$\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_{starr}} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (8)$$

Durch Veränderung des Elektrodenpotentials lässt sich die in der Doppelschicht gespeicherte Ladung experimentell bestimmen. Dabei lädt sich die Doppelschicht durch

Umorientierung der Ladungen analog zu einem Plattenkondensator auf, wobei die elektrisch gespeicherte Ladung Q direkt über die Doppelschichtkapazität mit der Spannungsänderung $d\varphi$ verknüpft ist ($dQ = C_{DS} \cdot d\varphi$). In der Elektrochemie wird üblicherweise anstelle der integralen Doppelschichtkapazität C_{DS} über die gesamte Spannungsänderung $d\varphi$, die differentielle Doppelschichtkapazität C_{DL} für eine infinitesimale Spannungsänderung an einem bestimmten Elektrodenpotential verwendet. Grund hierfür ist, dass im Gegensatz zum idealen Plattenkondensator die Kapazität der elektrolytischen Schicht nicht zwangsweise konstant über den gesamten Potentialbereich ist, sondern vom Potential abhängen kann. Dies wird hervorgerufen unter anderem durch Ad- und Desorption, sowie Umlagerungen der Dipolschichten.

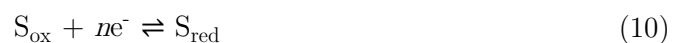
Werden im Bereich der Potentialänderung keine weiteren Ströme durch Redoxvorgänge erzeugt, so ergibt sich nachfolgender Zusammenhang zwischen kapazitivem Strom i_C , differentieller Doppelschichtkapazität C_{DL} und einem linearen Potentialanstieg $d\varphi \cdot dt^{-1}$.

$$i_C = \frac{dQ(\varphi)}{dt} = \frac{dQ}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = C_{DL} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (9)$$

In einer potentiodynamischen Messung sind kapazitive Ströme demnach direkt proportional zur Geschwindigkeit der Potentialänderung. In den meisten realen Systemen können spezifisch adsorbierte Ionen einen zusätzlichen Ladungsbeitrag bewirken und die messbare Doppelschichtkapazität stark vergrößern. Diese, sogenannte Pseudokapazität kann auf unterschiedliche Weise hervorgerufen werden, wobei die Anlagerung der Ionen an die Elektrode stets von einem elektronischen Ladungsaustausch zwischen adsorbiertem Ion und der Elektrode begleitet wird und demnach auch einen faradayschen Charakter besitzt. Laut Conway können Pseudokapazitäten sowohl durch Redoxreaktion oder Interkalation von Ionen als auch durch Unterpotentialabscheidungen von Ad-Atomen generiert werden.^[24,25] Dieser zusätzliche Anteil wird unter anderem in Superkondensatoren benutzt, um die spezifische Kapazität weiter zu erhöhen.^[26-28]

DIE REAKTIONSKINETIK VON REDOXPROZESSEN

Befindet sich eine oxidierte Spezies S_{ox} und ihre zugehörige reduzierte Spezies S_{red} (Gl. (10)) im thermodynamischen Gleichgewicht, laufen Hin- und Rückreaktion gleichschnell ab und das Potential φ der Elektrode wird durch das Gleichgewichtspotential φ_0 aus Gl. (7) bestimmt.



Im Falle eines von außen aufgeprägten Stroms verschiebt sich das Potential der Elektrode um den Betrag der sogenannten Überspannung η nach Gleichung (11).

$$\varphi = \varphi_0 + \eta \quad (11)$$

Das Vorzeichen der Überspannung hängt dabei von der Stromrichtung ab und ist für kathodische Ströme, welche die Spezies S_{ox} reduzieren, negativ, für anodische, oxidierende Ströme hingegen positiv. Der Betrag der Überspannung beruht dabei meist auf mehreren Mechanismen und gibt an, wie stark der Reaktionsablauf gehemmt wird. Aufgrund der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist stets eine sogenannte Durchtrittsüberspannung η_D nötig, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Stofftransport zur Elektrode gehemmt ist und eine Diffusionsüberspannung an der Phasengrenze abfällt. Im Falle der Abscheidung einer gelösten Spezies auf die Elektrode kann zudem eine Kristallisationsüberspannung notwendig sein, um zu Beginn Nukleationskeime auf dem Substrat zu erzeugen. Schließlich kann eine dem Ladungsdurchtritt vor- oder nachgelagerte Reaktion zusätzliche Energie benötigen, welche als Reaktionsüberspannung bezeichnet wird. Hierzu zählt beispielsweise die Dissoziation von Verbindungen im Elektrolyt oder die Ad-beziehungsweise Desorption der umgesetzten Spezies. Für eine detaillierte Behandlung der Überspannungen soll auf diverse Fachliteratur verwiesen werden.^[16,17,29]

Die Strom-Potential-Charakteristik einer Redoxreaktion hängt demnach von einer Vielzahl an Begebenheiten ab. Die Grundlage bildet jedoch stets der Ladungsdurchtritt, welcher direkten Einfluss auf das Elektrodenpotential hat. Im Fall der reinen Durchtrittsüberspannung wird aufgrund hier nicht näher beschriebener thermodynamischer Überlegungen für den Strom der kathodischen Teilreaktion \bar{j}_D beziehungsweise dem der anodischen Teilreaktion j_D^+ folgender, exponentielle Zusammenhang erhalten:^[16,17,29,30]

$$j_D^+ = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha n F}{R T} \eta_D\right] \quad (12)$$

$$\bar{j}_D = -j_0 \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \eta_D\right] \quad (13)$$

Der Durchtrittsfaktor α , mit Werten zwischen 0 und 1, definiert das Verhältnis zwischen der aufzuwendenden Aktivierungsenergie der kathodischen und anodischen Teilreaktion. Die Austauschstromdichte j_0 beschreibt die Stromdichte der Teilreaktion am Gleichgewichtspotential ($\eta_D = 0$), bei welchem sich beide Ströme gegengleich aufheben

und folglich der Brutto-Stromfluss gleich Null ist. Hieraus ergibt sich folgende Definition für j_0 :^[17,29]

$$j_0 = j_D^+(\varphi_0) = -j_D^-(\varphi_0) = nF(c_{red})^\alpha(c_{ox})^{1-\alpha}k^0 \quad (14)$$

Die Austauschstromdichte hängt von der Konzentration der an der Elektrodenreaktion beteiligten Spezies und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion k^0 ab. Die Summe aus kathodischer und anodischer Teilreaktion ergibt die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Durchtrittsüberspannung, auch bekannt als Butler-Volmer-Gleichung:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta_D\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D\right] \right\} \quad (15)$$

Der Einfluss der Austauschstromdichte auf den Strom-Potential-Zusammenhang ist für ausgewählte Werte in Abbildung 2a dargestellt ($\alpha = 0,5$). Es gilt: je geringer die Austauschstromdichte, desto träger die Reaktion und umso höher die nötige Überspannung für eine definierte Stromdichte. Die Austauschstromdichte ist also ein Maß für die elektrokatalytische Aktivität des Elektrodenmaterialies bezogen auf die Redoxreaktion. Die Geschwindigkeitskonstante k^0 kann in realen Systemen um mehrere Größenordnungen variieren, weshalb Austauschstromdichten von über 1 A cm^{-2} bis unter $10^{-12} \text{ A cm}^{-2}$ beobachtet werden.^[16,17] Bei einer geringen elektrokatalytischen Aktivität können so mehrere hundert Millivolt Potentialunterschied zwischen einer messbaren Hin- und Rückreaktion liegen. In Abbildung 2b ist die Strom-Potential Charakteristik für unterschiedliche Durchtrittsfaktoren bei konstanter Austauschstromdichte aufgetragen. Für $\alpha > 0,5$ beziehungsweise $\alpha < 0,5$ ist die anodische beziehungsweise die kathodische Teilreaktion begünstigt, wodurch sich ein zum Gleichgewichtspotential asymmetrischer Stromverlauf einstellt.

Für hohe positive beziehungsweise negative Überspannungen kann der kathodische beziehungsweise anodische Exponentialterm in Gleichung (15) vernachlässigt werden und durch Logarithmieren werden die sogenannten Tafel-Gleichungen (16) und (17) erhalten.

$$\ln j_D = \ln j_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta_D \quad \text{für } \eta_D \gg \frac{RT}{nF} \quad (16)$$

$$\ln j_D = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D \quad \text{für } \eta_D \ll -\frac{RT}{nF} \quad (17)$$

Die Tafel-Gleichungen eignen sich bei geeigneter Versuchsdurchführung sehr gut, eine elektrochemische Reaktion näher zu charakterisieren. Durch halblogarithmische Auftragung der Stromdichte gegenüber der Überspannung, lassen sich aus der Steigung der Geraden der Durchtrittsfaktor ermitteln und aus dem y-Achsenabschnitt die

Austauschstromdichte. Beispielhaft ist in Abbildung 2c und d die Tafelauftragung für unterschiedliche Austauschstromdichten und Durchtrittsfaktoren dargestellt.

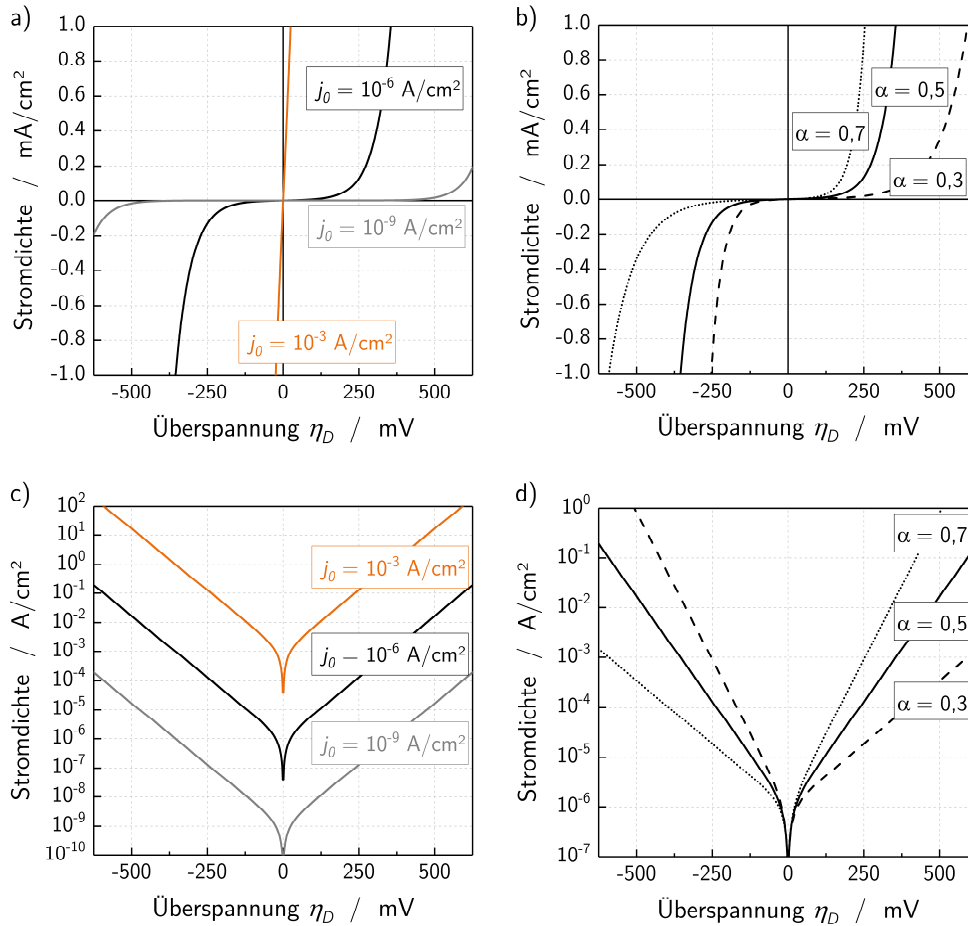


Abbildung 2: Berechnete Strom-Potential-Charakteristik des Ladungsdurchtritts in Abhängigkeit der Austauschstromdichte j_0 (a, $\alpha = 0,5$) und des Durchtrittsfaktors α (b, $j_0 = 10^{-6}$ A cm $^{-2}$) in linearer sowie in halblogarithmischer Darstellung (Tafelaufristung) (c,d).

An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass in realen Systemen häufig neben dem Ladungsdurchtritt mindestens eine weitere der oben genannten Überspannungen die Strom-Potential-Charakteristik beeinflusst. Ein Beispiel hierfür ist der oftmals eingeschränkte Massentransport, welcher besonders bei hohen Stromdichten beziehungsweise hohem Stoffumsatz auftreten kann. Werden die Redox-aktiven Spezies schneller verbraucht, als sie zur Elektrode geliefert werden, ist der Strom-Potential-Zusammenhang aus Gleichung (15) nicht gültig und der gemessene Stromfluss wird durch die Diffusion limitiert.

DIE UNTERSUCHUNG MITTELS ZYKLOVOLTAMMETRIE

Mithilfe der Zyklovoltammetrie lässt sich der Zusammenhang zwischen Strom und Potential an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche aufzeichnen, wodurch eine Analyse der elektrochemisch ablaufenden Prozesse möglich wird. Ein Drei-Elektroden-Aufbau dient als Messsystem, in welchem eine Arbeitselektrode als die zu charakterisierende Elektrode verwendet wird. Eine inerte Gegenelektrode stellt den Gegenpol dar, welcher den Stromkreis schließt. Durch eine Referenzelektrode, die ein zeitlich stabiles Potential in der jeweiligen Messlösung besitzt, kann ein vom Stromfluss unabhängiges Elektrodenpotential an der Arbeitselektrode mithilfe eines elektronischen Regelverstärkers oder Potentiostaten eingestellt werden.^[29]

Die Zyklovoltammetrie ist eine quasistationäre Methode, das heißt dem System Elektrode/Elektrolyt wird nicht genügend Zeit gegeben, um in das elektrochemische Gleichgewicht zu gelangen. Stattdessen werden Strom-Potential-Zusammenhänge dynamisch aufgenommen, wodurch sowohl kapazitive als auch faradaysche Prozesse potentialabhängig untersucht werden können. Erreicht wird dies, indem ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode vorgegeben wird und die Stromantwort registriert wird. Das obere und untere Umkehrpotential kann beliebig eingestellt werden und ist maximal durch die Zersetzungspotentiale des Elektrolyten beziehungsweise der Elektrode bestimmt. Durch Variieren der Geschwindigkeit des Potentialvorschubs können beispielsweise schnelle, kapazitive Ströme von eher langsamen, faradayschen Prozessen unterschieden werden.

Befindet sich im beobachteten Potentialbereich keine Redox-aktive Spezies im Elektrolyten, werden lediglich Ströme durch Um- und Anlagerung von Ionen an die Elektrodenoberfläche gemessen. Hierzu zählt neben der Be- und Entladung der elektrolytischen Doppelschicht, wie sie weiter oben erklärt ist, das Ausbilden sogenannter Deckschichten. Im Falle von wässrigen Elektrolytlösungen entstehen Deckschichtströme durch Chemisorption von Wasserstoff- und Sauerstoff-Ionen.^[17] Die Wechselwirkung mit der Elektrode beruht auf einer elektrostatischen Anziehung in Kombination mit einer kovalenten Anbindung.^[31] Wie die kapazitiven Ströme der Doppelschichtladung sind auch sie linear abhängig von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs.^[17]

Im Gegensatz dazu stehen faradaysche Ströme, welche bei Vorhandensein elektrochemisch aktiver Substanzen in der Nähe ihres Gleichgewichtspotentials beobachtet werden können. Ein typisches Zyklovoltammogramm (engl. *cyclic voltammogram*, kurz CV) eines reversiblen Redoxprozesses ist in Abbildung 3a dargestellt. In diesem Beispiel befindet sich das System zu Beginn der Messung im

reduzierten Zustand. Durch Erhöhen des Potentials über das Gleichgewichtspotential hinaus wird die reduzierte Spezies zunehmend oxidiert und ein exponentiell ansteigender Nettostromfluss entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung beobachtet. Ist die reduzierte Spezies an der Elektrodenoberfläche schließlich verbraucht, ist ein weiterer Stromanstieg nicht möglich und es bildet sich ein Strommaximum aus. Der nachfolgende Verlauf ist durch das Anwachsen der Diffusionsschicht bestimmt und der diffusionslimitierte Stromfluss fällt entsprechend der Cottrell-Gleichung proportional zu $t^{-0,5}$ zeitlich ab:^[32]

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi} \frac{1}{t^{1/2}}. \quad (18)$$

D beschreibt hier den Diffusionskoeffizienten der gelösten Spezies. Durch eine Umkehr des Potentialvorschubs kann ein analoger Verlauf für den Reduktionsschritt beobachtet werden.

Das Wechselspiel zwischen Ladungsdurchtritt und Diffusion beziehungsweise Massentransport bestimmt grundsätzlich die Form des Zyklovoltammogramms. Die Kinetik des Ladungsdurchtritts, welche den ansteigenden Ast beschreibt, wird üblicherweise in reversibel und irreversibel unterschieden. Entscheidend hierfür ist das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit (ausgedrückt durch die Geschwindigkeitskonstante k^0) und der Geschwindigkeit des Massentransports m_T . Matsuda und Ayabe haben zur Unterscheidung der beiden Bereiche die dimensionslose Größe A eingeführt:^[33]

$$A = \frac{k^0}{m_T} = \frac{k^0}{\left(\frac{nF}{RT} D\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^{1/2}}. \quad (19)$$

Für $A \geq 15$ wird von einem reversiblen Prozess gesprochen, welcher sich durch eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet und beispielsweise durch eine sehr langsame Potentialvorschubgeschwindigkeit erreicht werden kann. In diesem Fall liegt Nernstsches Verhalten vor, das heißt die Konzentration der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche kann bis zum Einsetzen der Diffusionslimitierung mit Gleichung (6) bestimmt werden. Die Potentialdifferenz der Peakstromdichten ist unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit, die maximale Stromdichte ist proportional zur Bulk-Konzentration der umgesetzten Spezies und zur Wurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit.^[34-36]

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als die des Massentransports, findet eine Verschiebung der Peakpotentiale in Richtung des Spannungsvorschubs statt, welche stärker ausfällt, je schneller die Potentialänderung ist (etwa 30 mV bei einer Erhöhung

um Faktor zehn).^[17,29] Die Spitzenstromdichten sind jedoch weiterhin proportional zur Wurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeiten, weshalb sich zur Unterscheidung der beiden Fälle besonders die Verschiebung der Peakpotentiale bei unterschiedlichen Spannungsvorschüben eignet. Für $\Lambda \leq 10^{-3}$ wird von einem irreversiblen Prozess gesprochen, für $10^{-3} < \Lambda < 15$ von einem quasi-reversiblen. Der Einfluss der Reversibilität auf das CV ist in Abbildung 3b für drei unterschiedliche Λ im Bereich zwischen 10 und 10^{-2} dargestellt.^[37]

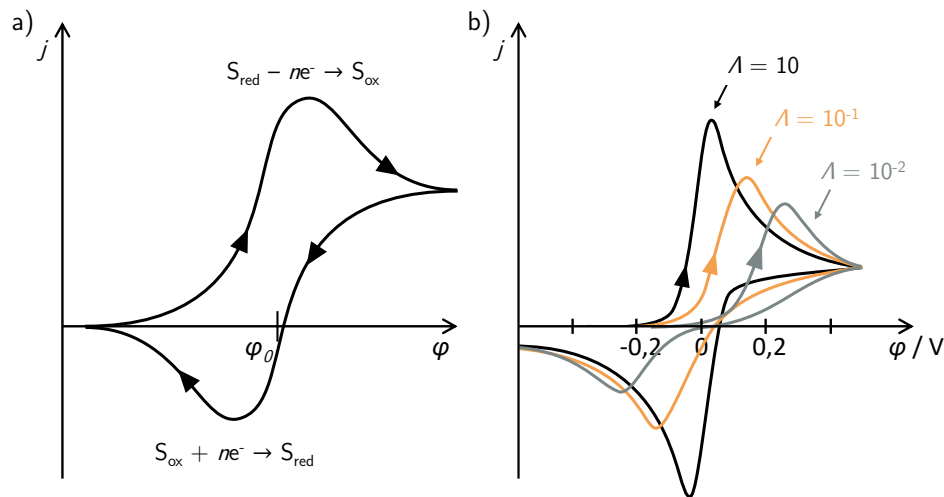


Abbildung 3: Links: Skizziert ein Zykelvoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion. Rechts: Simulierte CVs für verschiedene Werte von Λ zwischen 10 und 10^{-2} (angelehnt an ^[37]).

3.1.2 STROM-POTENTIAL-CHARAKTERISTIK DER WASSERSTOFFENTWICKLUNG

Die Wasserstoffentwicklung (engl. *hydrogen evolution reaction*, kurz HER) ist eine der am meisten untersuchten elektrochemischen Reaktionen. Aufgrund der hohen Sensitivität der Reaktion gegenüber dem Versuchsaufbau weichen die veröffentlichten Ergebnisse bezüglich der katalytischen Aktivitäten diverser Elektrodenmaterialien allerdings oftmals um ein bis zwei Größenordnungen voneinander ab.^[38] Aus diesem Grund ist eine exakte Beschreibung des Messaufbaus und der verwendeten Parameter von hoher Bedeutung.

Der Reaktionsmechanismus, welcher im sauren Elektrolyten durch die Elektrodenbruttoreaktion in Gleichung (20) beschrieben wird, ist seit langem bekannt und experimentell validiert. Er kann über zwei unterschiedliche Reaktionswege ablaufen, welche jeweils aus zwei Teilschritten bestehen.^[39]



Der Volmer-Tafel Mechanismus beinhaltet im ersten Schritt die Adsorption atomaren Wasserstoffs, beschrieben durch die Volmer-Reaktion in Gleichung (21) und ist mit einem Ladungstransfer verbunden.^[40] Im anschließenden Teilschritt findet eine chemische Reaktion zweier zuvor adsorbierter Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff in Form der Tafel-Reaktion (Gl. (22)) statt.^[41]



Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus beinhaltet ebenfalls zu Beginn die Adsorption eines Protons. Jedoch erfolgt die anschließende Bildung des molekularen Wasserstoffs durch direkte Reaktion eines adsorbierten Wasserstoffs mit einem nichtadsorbierten Proton in Form der Heyrovsky-Reaktion (Gl. (24)).^[42]



In Abhängigkeit davon, welcher Teilschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion limitiert, ergeben sich unterschiedliche Strom-Potential-Zusammenhänge. Bockris und Potter haben durch ausführliche Rechnungen gezeigt, dass sich aufgrund veränderter Durchtrittsfaktoren der jeweiligen Teilreaktion die Tafelsteigungen charakteristisch unterscheiden.^[43] Ist die Adsorption des Protons der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt, so ergibt sich für beide Mechanismen eine Tafelsteigung von 118 mV dec^{-1} . Ist hingegen der nachfolgende Schritt geschwindigkeitsbestimmend, ergeben sich Tafelsteigungen von 39 mV dec^{-1} für den Volmer-Tafel-Mechanismus beziehungsweise 29 mV dec^{-1} für den Volmer-Heyrovsky Mechanismus. Mit Ausnahme einiger Metallelektroden (zum Beispiel Palladium oder platiniertes Platin) werden Tafelsteigungen von etwa 120 mV dec^{-1} gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass der Ablauf der Wasserstoffentwicklung durch die Adsorption der Protonen limitiert ist.^[44]

Der Einfluss der Adsorption, macht sich nicht nur durch die Tafelsteigung bemerkbar, sondern ebenso in der, durch die Austauschstromdichte ausgedrückten, elektrokatalytischen Aktivität der Elektrode. So werden für verschiedene Metalle signifikante Unterschiede in der Wasserstoffüberspannung beziehungsweise in der Austauschstromdichte der HER beobachtet. Erklärt werden kann dies mit den unterschiedlichen Adsorptionseenthalpien zwischen Wasserstoff und diversen Elektrodenmaterialien.^[45,46] Eine geringe Adsorptionseenthalpie führt zu einer verlangsamten Volmer-Reaktion und einem schwachen Bedeckungsgrad von Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche. Die Folge ist eine stärker gehemmte

Wasserstoffentwicklung, wie sie beispielsweise für Blei beobachtet wird. Mit steigender Adsorptionenthalpie wird die Volmer-Reaktion energetisch begünstigt, der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Protonen nimmt zu und die HER wird katalysiert. Für sehr hohe Bindungsenergien fällt die elektrokatalytische Aktivität wiederum stark ab. Der sogenannte *Volcano-Plot* (Abbildung 4) stellt eine Zusammenfassung der elektrokatalytischen Aktivität diverser Metallelektroden dar.^[46] Hier ist die der Austauschstromdichte gegenüber der Metall-Hydrid-Bindungsenergie E_{M-H} aufgetragen, welche direkt mit der Adsorptionenthalpie verknüpft ist.

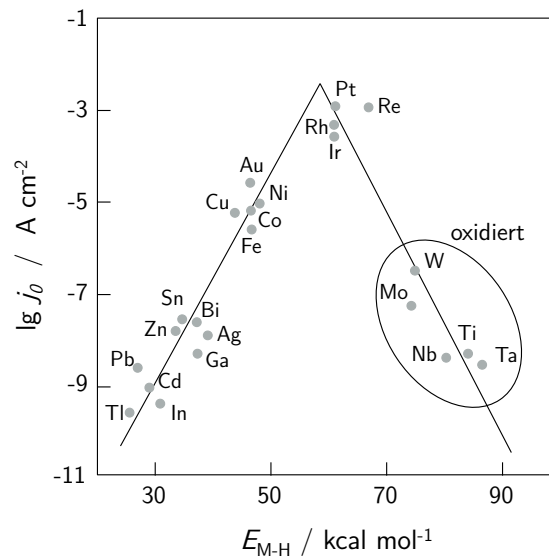


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen der Metall-Hydrid-Bindungsenergie, welche stellvertretend zur Adsorptionenthalpie gesehen werden kann, und der Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklungsreaktion. (angelehnt an ^[30,46])

Die Annahme, dass eine zu hohe Bindungsenergie die Desorption im zweiten Teilschritt der HER entsprechend dem Prinzip von Sabatier^[47] limitiert und deshalb trotz hoher Bedeckung nur geringe Austauschstromdichten gemessen werden, wird mittlerweile jedoch in Frage gestellt.^[30] Hintergrund ist, dass Metalle, die sich durch eine extrem hohe Adsorptionenthalpie auszeichnen, in realen Messungen stets mit Sauerstoff bedeckt sind und die Messungen somit nicht am reinen Metall stattfinden können.

3.1.3 KEIMBILDUNG UND -WACHSTUM

Die elektrochemische Reduktion und Anlagerung von Metallionen auf eine Elektrode wird Metallabscheidung oder Elektrokristallisation genannt. Je nach Wechselwirkung zwischen der abzuscheidenden Spezies und dem Elektrodenmaterial kann es entweder zur Ausbildung von Schichtstrukturen oder zur Ausbildung von Partikeln kommen.^[48] Zu

unterscheiden sind die drei bekannten Wachstumsarten nach Volmer-Weber^[49] für dreidimensionales Partikelwachstum, nach Stranski-Krastanov^[50] für das Ausbilden einer Monolage Adsorbat mit anschließendem Partikelwachstum und nach Frank-van-der-Merwe^[51,52] für ein zweidimensionales *layer-by-layer* Wachstum. Die im späteren Verlauf dieser Arbeit betrachtete Abscheidung von Blei auf Graphit kann durch ein Wachstum nach Volmer-Weber beschrieben werden. In diesem Fall ist die Wechselwirkung zwischen Bleiatomen größer als zwischen Blei und Kohlenstoffelektrode, weshalb die Ausbildung von dreidimensionalen Ansammlungen aus Adatomen, sogenannten Clustern oder Keimen, energetisch bevorzugt ist. In Abbildung 5 wird der vereinfachte Ablauf einer kathodischen Metallabscheidung dargestellt. Das hydratisierte Metallion wird an der Elektrode reduziert und lagert sich nach einer Oberflächendiffusion an einer aktiven Keimstelle an.

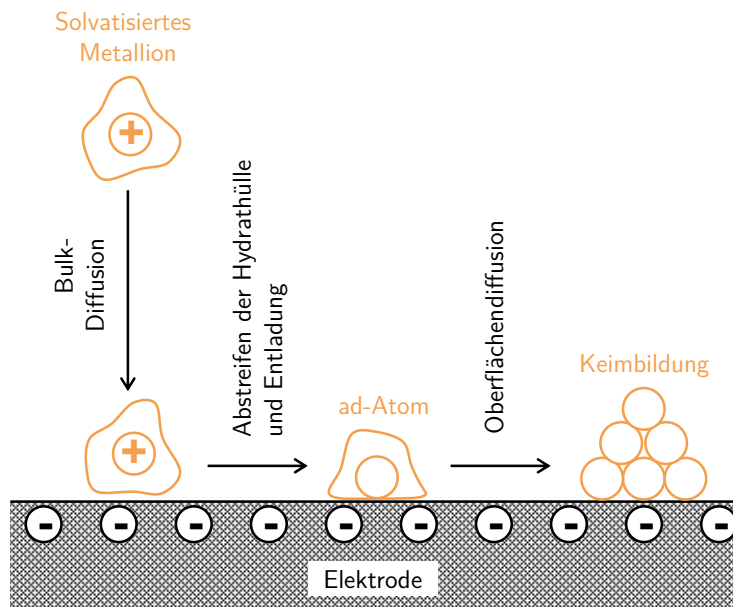


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Elektrokristallisation eines Metallions durch Reduktion auf einer Elektrode und anschließendem Keimwachstum (nach ^[53]).

Die Freie Energie ΔG , welche benötigt wird, um einen Cluster bestehend aus N Atomen durch elektrochemische Abscheidung zu erzeugen, kann in vereinfachter Form durch Gleichung (25) beschrieben werden.^[30,54]

$$\Delta G(N) = Nze_0\eta + \gamma\beta N^{2/3} \quad (25)$$

Der vordere Term beinhaltet den elektrochemischen Energieaufwand durch den Übertrag von N Atomen, die ein Vielfaches z der Elementarladung e_0 besitzen, bei Anlegen einer Abscheideüberspannung η . Der hintere Summand stellt die Oberflächenenergie eines

Clusters aus N Atomen und einer Oberflächenspannung γ dar. Der geometrische Faktor β gibt das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen an und ist abhängig von der Form des Clusters.

Eine Metallabscheidung kann aus energetischer Sicht nur dann stattfinden, wenn gilt: $\Delta G(N) < 0$. Für negative Überspannungen ist es demnach möglich, die für das Clusterwachstum erforderliche Energie elektrochemisch zu liefern. Der Zusammenhang zwischen Clustergröße und freier Energie in Abhängigkeit der angelegten Überspannung ist in Abbildung 6 dargestellt.

Das Maximum der Kurve definiert die kritische Clustergröße N_c , ab welcher ein weiteres Anwachsen des Clusters energetisch bevorzugt ist:

$$N_c = - \left(\frac{2\gamma a}{3ze_0\eta} \right)^3 \quad (26)$$

Die zugehörige, maximale Freie Energie ist die Gibbsche Aktivierungsenergie des Clusters. Durch Einsetzen von Gl. (26) in Gl. (25) folgt $\Delta G(N) \propto \eta^{-2}$. Je höher also der Betrag der Überspannung ist, desto geringer ist die Aktivierungsenergie der Keimbildung und desto höher ist deren Geschwindigkeitskonstante k_N .

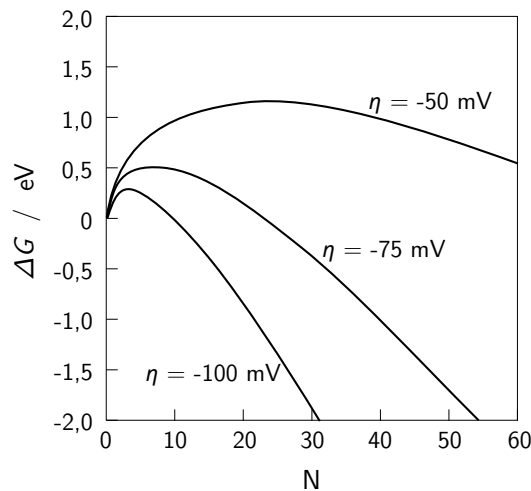


Abbildung 6: Freie Energie für die Ausbildung eines Clusters aus N Atomen für unterschiedliche Abscheideüberspannungen.^[30]

In realen Systemen wird die Anzahl Keime durch die Summe an aktiven Zentren limitiert. Inhomogenitäten, wie Stufenkanten oder Defekte an der Elektrodenoberfläche, sind aufgrund ihrer höheren Oberflächenenergie bevorzugte Keimbildungsstellen. Wird eine konstante Abscheideüberspannung an eine Elektrode angelegt, so kann die zeitliche

Entwicklung der Anzahl an Keimen mithilfe einer Kinetik erster Ordnung angegeben werden:^[30,54]

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-k_N t)] \quad (27)$$

Wobei N_0 die maximale Anzahl an möglichen aktiven Zentren für die Keimbildung darstellt und k_N die Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung ist. Hieraus ergeben sich allgemein zwei Grenzfälle. Bei einer sehr hohen Geschwindigkeitskonstante kann $k_N t \gg 1$ angenommen werden und die Keimbildung läuft in kürzester Zeit vollständig ab. Daraus folgt:

$$N(t) \cong N_0 \quad (28)$$

In diesem Fall werden an allen aktiven Zentren sofort Keime gebildet, es liegt ein sogenanntes instantanes Keimwachstum vor. Für $k_N t \ll 1$, zu Beginn einer Abscheidung oder bei sehr geringer Geschwindigkeitskonstante, führt die Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion ersten Grades in Gleichung (27) zu:

$$N(t) \cong N_0 k_N t \quad (29)$$

Die Keimanzahl wächst linear mit der Zeit an, wobei sie stets deutlich kleiner ist als die maximale Anzahl an aktiven Zentren. Dieses Wachstum wird progressive Keimbildung genannt.

Der faradaysche Stromfluss einer Abscheidung bei konstantem Überpotential kann allgemein aus der zeitlichen Änderung der Anzahl an abgeschiedenen Atomen mit einer Ladung ze_0 bestimmt werden.

$$j(t) = ze_0 \frac{dN}{dt} \quad (30)$$

Der Zusammenhang der zeitlichen Änderung der abgeschiedenen Ionen ist nicht trivial und hängt von einer Vielzahl von Gegebenheiten ab. So muss je nach System berücksichtigt werden, ob die Abscheidung kinetisch bestimmt ist oder diffusionslimitiert wird. Hinzu kommen Effekte durch Überlappung benachbarter Keime oder Diffusionszonen sowie die Form der Cluster beziehungsweise das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen. All dies führt zu einer Vielzahl an möglichen Strom-Zeit-Zusammenhängen.^[48,54-56] Ein etabliertes Modell zur genauen Bestimmung der Keimzahlen und Wachstumsraten für sehr viele Systeme beruht auf den Arbeiten von Scharifker, Hills und Mostany.^[57,58] Als Grundlage dient die Annahme einer diffusionslimitierten Abscheidung von halbkugelförmig wachsenden Keimen unter Berücksichtigung von

Überlappeneffekten. Die Cottrell-Gleichung, die den diffusionslimitierten Stromfluss an eine planare Elektrode beschreibt, stellt den Ausgangspunkt des Modells dar:^[32]

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi} \theta \frac{1}{t^{1/2}} . \quad (31)$$

Die elektrochemisch aktive Fläche verändert sich jedoch aufgrund des zunehmenden Bedeckungsgrads θ durch die abgeschiedene Spezies. Angenähert wird dies mithilfe des Avrami-Theorems^[59-61] $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$, wobei $\theta_{ex} = N_{\theta}\pi \varepsilon Dt$ die theoretische Bedeckung ohne Berücksichtigung des Überlapps angibt. Daraus folgt die allgemeine Darstellung der Stromdichte

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi} \frac{1}{t^{1/2}} [1 - \exp(-N_{\theta}\pi \varepsilon Dt\Omega)] \quad (32)$$

mit dem dimensionslosen Parameter ε , welcher von der molaren Masse M und der Dichte ρ der abgeschiedenen Spezies abhängt:

$$\varepsilon = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} . \quad (33)$$

Mithilfe des Korrekturterms Ω wird die Keimbildungsrate berücksichtigt, welche bei hohen Geschwindigkeitskonstanten k_N zur instantanen Keimbildung führt, für sehr geringe Werte jedoch progressives Keimwachstum beschreibt.^[58,62] Es gilt

$$\Omega = 1 - \frac{[1 - \exp(-k_N t)]}{k_N t} . \quad (34)$$

Durch Grenzwertbetrachtung folgt für instantane Keimbildung ($k_N t \rightarrow \infty$) $\Omega = 1$ und für progressive Keimbildung ($k_N t \ll 1$) $\Omega = k_N t / 2$.¹ Eingesetzt in Gleichung (32) lassen sich die Strom-Zeit-Transienten für beide Grenzfälle berechnen.^[57,58]

$$j_{\text{inst}}(t) = \frac{zF}{\pi} D^{1/2} c \frac{1}{t^{1/2}} [1 - \exp(-N_{\theta}\pi \varepsilon Dt)] \quad (35)$$

$$j_{\text{prog}}(t) = \frac{zF}{\pi} D^{1/2} c \frac{1}{t^{1/2}} [1 - \exp(-k_N N_{\theta}\pi \varepsilon Dt^2 / 2)] . \quad (36)$$

Der Verlauf dieser Transienten ist in Abbildung 7a dargestellt. Liegt instantane Keimbildung vor, steigt der Strom zu Beginn wegen der größeren Anzahl an aktiven Keimzentren stärker an. Aufgrund der Limitierung durch den Massentransport gehen beide Kurven nach Erreichen des Maximums schließlich in das durch Gleichung (31) beschriebene Diffusionslimit über.

¹ Für $k_N t \ll 1$ lässt sich die Exponentialfunktion im Zähler um Null entwickeln.

Aus der Zeitdauer t_m bis zum Erreichen des Strommaximums kann die Keimzahldichte bestimmt werden. Hierfür erfolgt eine Berechnung des Strommaximums durch Extremwertbetrachtung der Gleichungen (35) und (36) ($d/dt(j_{\text{inst|prog}}(t_m) = 0)$) und anschließendem numerischen Approximieren der sich ergebenden transzendenten Gleichung.^[57,63] Für instantanes bzw. progressives Wachstum ergeben sich folgende Werte:

$$t_{m,\text{inst}} = \frac{1,2564}{N_{\theta\Pi} \varepsilon D} \quad (37)$$

$$t_{m,\text{prog}} = \left(\frac{3,5050}{k_N N_{\theta\Pi} \varepsilon D} \right)^{1/2} \quad (38)$$

Durch Normieren der Gleichungen (35) und (36) durch das entsprechende Strommaximums j_m zum Zeitpunkt t_m kann außerdem jede Transiente in eine dimensionslose Kurve umgewandelt werden. Es entsteht folgender dimensionsloser Zusammenhang für instantane Keimbildung

$$\left(\frac{j(t)}{j_m} \right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (39)$$

und für progressive Keimbildung

$$\left(\frac{j(t)}{j_m} \right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2. \quad (40)$$

Diese beiden Kurven bestimmen die obere und untere Grenze, welche bei einem bestehenden System durch Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der Keimbildung k_N möglich sind. In realen Systemen kann dies zum Beispiel durch Änderung der Abscheideüberspannung erreicht werden. Das Auftragen der normierten Kurven, wie in Abbildung 7b dargestellt, erlaubt schließlich eine graphische Auswertung der Keimbildungsart.^[57] Der schraffierte Bereich gibt dabei die Lage aller möglichen Transienten an.

Eine typische Herangehensweise zur experimentellen Untersuchung der elektrochemischen Keimbildung besteht aus der Abscheidung mit konstantem Potential, bei welcher der Stromfluss über die Zeit gemessen wird. Üblicherweise wird eine solche chronoamperometrische Messung für verschiedene Abscheidepotentiale durchgeführt und die resultierenden Strom-Zeit-Transienten mithilfe der Gleichungen (39) bis (40) hinsichtlich des Kristallisationsregimes und der Keimzahldichte ausgewertet.

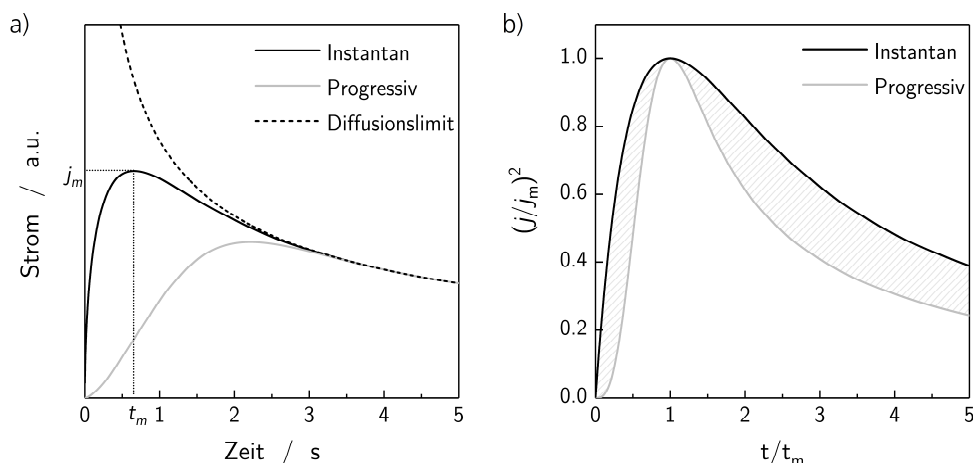


Abbildung 7: Simulierte Strom-Zeit-Transienten für instantane und progressive Keimbildung nach dem Modell von Scharifker. a) Lineare Auftragung inkl. der exemplarischen Koordinaten eines Strommaximums und des Verlaufs des Diffusionsstromlimits. b) Normierte Auftragung; Der schraffierte Bereich stellt den grundsätzlich möglichen Bereich zwischen instantanem und progressivem Limit dar.

3.2 GRUNDLAGEN DER BLEI-SÄURE BATTERIE

3.2.1 THERMODYNAMISCHE SITUATION UND AUFBAU

Befindet sich ein elektrochemisches System im Gleichgewichtszustand, lässt sich mithilfe thermodynamischer Gesetze und Daten der Ablauf von Redoxreaktionen im Inneren beschreiben. Wie in Kapitel 3.1.1 erklärt wurde, können auf diese Weise Standardpotentiale definiert werden, welche ein Maß dafür sind, ob eine Reaktion bei einem bestimmten Elektrodenpotential ablaufen kann oder nicht. Bezogen auf die gespeicherte Energie in einer elektrochemischen Zelle lässt sich daraus die maximale Spannung bestimmen, welche beim Entladen erhalten werden kann, beziehungsweise die minimale Spannung, welche angelegt werden muss, um die Zelle zu laden. Einen Überblick über die pH-abhängigen Gleichgewichtspotentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) der wichtigsten elektrochemischen Reaktionen im System Blei in verdünnter Schwefelsäure ist im Pourbaix-Diagramm in Abbildung 8 dargestellt.

Mithilfe dieser vereinfachten Darstellung, in welcher für alle Reaktionspartner Normalbedingungen angenommen sind, lassen sich die Stabilitäten der elektrochemisch aktiven Materialien in der Bleibatterie bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen abschätzen. Liegen sehr hohe Potentiale an einer Bleielektrode in schwefelsaurem Wasser an, so existiert vorwiegend vierwertiges Blei in Form von Bleidioxid (PbO_2), für sehr

geringe Potentiale liegt hingegen reines Blei vor. Im Potentialbereich dazwischen erweisen sich je nach pH-Wert unterschiedliche Bleisulfate als stabil. Hierzu zählen neben dem reinen Bleisulfat PbSO_4 für hohe Säurekonzentrationen, die mono- und tribasischen Bleisulfate 1BS und 3BS.²

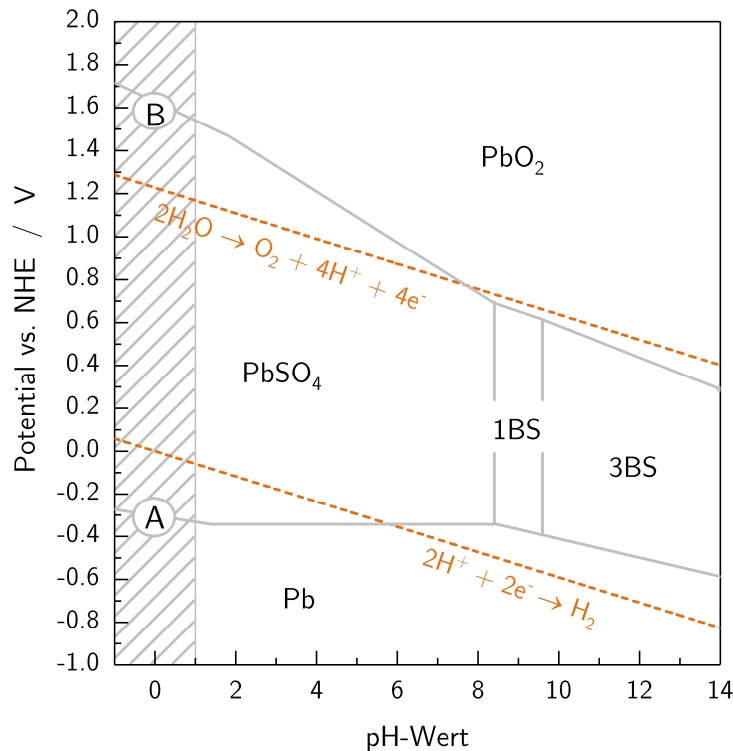


Abbildung 8: Pourbaix-Diagramm des Systems Blei in verdünnter Schwefelsäure unter Normbedingungen (in Anlehnung an Sharpe^[64] und Barnes^[65]). Dargestellt sind die in Abhängigkeit von pH-Wert und Potential jeweils vorliegenden, stabilen Bleiverbindungen. Die gestrichelten Linien beschreiben die Zersetzungspotentiale des Wassers.

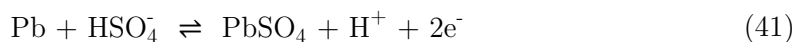
Die Auftragung in Abhängigkeit des pH-Wertes ist erforderlich, da die Konzentration der verdünnten Schwefelsäure vom Prozessschritt und Ladezustand der Batterie abhängt. Im Gegensatz zu vielen anderen Batterietechnologien zählt der Elektrolyt im Falle der Blei-Säure Batterie zum Aktivmaterial, welches im Lade- und Entladeprozess umgesetzt wird. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration der verdünnten Schwefelsäure zwischen etwa 40 % im vollgeladenen und 10 % im entladenen Zustand beträgt. Der pH-Wert liegt in

² Monobasisches Bleisulfat, kurz 1BS, entspricht der Verbindung $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, tribasisches Bleisulfat, kurz 3BS, kann durch die Summenformel $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. Der Begriff „basisch“ ist historisch gewachsen und bezieht sich auf den Anteil an Bleimonoxid, welches im Wässrigen einen basischen Charakter besitzt.

diesem Fall bei maximal 1 (schraffierter Bereich in Abbildung 8). Höhere pH-Werte werden lediglich beim Herstellen der Elektrodenpasten erreicht sowie kurzfristig in den Poren des Aktivmaterials durch extreme Entladepulse. Die gepunkteten Linien in Abbildung 8 stellen das Stabilitätsfenster des wässrigen Elektrolyten dar, welcher bei extremen Potentialen zu Sauerstoff oxidiert und zu Wasserstoff reduziert werden kann. Im Nachfolgenden werden der negativen und positiven Elektrode die jeweils wichtigsten Reaktionen zugeordnet und näher beschrieben.

NEGATIVE ELEKTRODE

Die Oxidation von Blei und die Reduktion von Bleisulfat sind die Hauptreaktion der negativen Elektrode (Linie A in Abbildung 8). Im geladenen Zustand besteht die Elektrode aus einem schwammartigen Bleiskelett, welches mit Elektrolyt benetzt ist. Im Entladeschritt wird die Oberfläche des Bleis unter Verbrauch des Elektrolyten zu Bleisulfat oxidiert, wodurch rhomboedrische Bleisulfatkristalle zwischen den Ästen des Skeletts entstehen. Hierbei wird von einem Lösungs-Fällungsmechanismus ausgegangen, in welchem zunächst die durch einen Ladungsaustausch generierten Pb^{2+} -Ionen in Lösung gehen und sich anschließend als Bleisulfatkristalle abscheiden.^[66-69] Berücksichtigt man, dass die verdünnte Schwefelsäure für die in der Batterie typischen Konzentrationen zwischen 10 % und 40 % einfach dissoziiert vorliegt, ergeben sich folgende Redoxreaktion und mithilfe der Nernst-Gleichung (Gl. (7)) das zugehörige Gleichgewichtspotential.^[70]



$$\varphi_0 \text{ vs. NHE / V} = -0,302 - 0,029 \text{ pH} - 0,029 \lg a_{\text{HSO}_4^-} \quad (42)$$

Die Reversibilität des Pb/PbSO_4 Redoxpaares ist abhängig von der Elektrolytdichte und der elektrochemischen Vorgeschichte der Elektrode. Speziell die Ladereaktion einer Bleielektrode hängt stark von der Größe und Anzahl der vorliegenden Sulfatkristalle ab. Hinzu kommt, dass die Konzentration der Schwefelsäure die Löslichkeit von Bleisulfat beeinflusst und damit die Sättigungskonzentration der Pb^{2+} -Ionen.^[71] Insbesondere nach starken Ladepulsen können lokal hohe Sulfat-Konzentrationen vorliegen, welche die weitere Umwandlung von Bleisulfat zu Blei verlangsamen. Das Lösen der Blei-Ionen ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.^[72,73] So ist es nicht verwunderlich, dass der Ladestrom gerade bei längeren Standzeiten oder nach einer vorhergegangenen Ladephase besonders niedrig ist, da die aktive Oberfläche an Bleisulfat durch wenige, große Kristalle beschränkt ist.^[74]

Parallel zur Hauptreaktion können weitere Reaktionen an der negativen Elektrode stattfinden, welche als Nebenreaktionen bezeichnet werden. Die Nebenreaktionen sind parasitäre Prozesse, welche eine Selbstentladung der Elektrode bewirken können. Zu ihnen zählen die Wasserstoffentwicklung (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) sowie die Sauerstoffreduktion (engl. *oxygen recombination reaction*, ORR).

Erstere beschreibt die Reduktion von Protonen aus dem Elektrolyten zu gasförmigem Wasserstoff. In Gleichung (43) und (44) sind die Reaktion und das zugehörige Gleichgewichtspotential der Wasserstoffentwicklung dargestellt, wobei P_{H_2} der Partialdruck des Wasserstoffs ist.



$$\varphi_0 \text{ vs. NHE} / \text{V} = -0,059 \text{ pH} - 0,029 \lg P_{\text{H}_2} \quad (44)$$

Wie bereits im Pourbaix-Diagramm in Abbildung 8 ersichtlich wird, findet die Wasserstoffentwicklung im Vergleich zur Hauptreaktion für geringe pH-Werte bei wesentlich höheren Potentialen als die Bleireduktion statt. Dies hat zur Folge, dass sich bereits ohne Anlegen eines äußeren Potentials ein Gasungs- beziehungsweise Korrosionsstrom an der Elektrodenoberfläche einstellt, welcher zur Selbstentladung der Elektrode führt. Die Bleielektrode ist folglich für hohe Säurekonzentrationen nicht stabil.

Nur die außergewöhnlich hohe kinetische Hemmung der Wasserstoffentwicklung auf metallischem Blei bewirkt, dass dieser Nebenprozess stark gehindert abläuft und eine Selbstentladung mittelfristig vernachlässigt werden kann. Werden jedoch katalytisch aktive Verunreinigungen in das System eingebracht, wie durch Verschmutzung des Aktivmaterials mit diversen Übergangsmetallen, kann die Elektrolytzersetzung einen kritischen Faktor in der Selbstentladung der Batterie darstellen.

Im Gegensatz zur Wasserstoffentwicklung wirkt die zweite Nebenreaktion, die Sauerstoffreduktion, einer Elektrolytzersetzung entgegen. Sie findet statt, wenn gelöster Sauerstoff in Kontakt mit der negativen Elektrode kommt. Der Sauerstoff, welcher ebenfalls über eine Nebenreaktion zuvor an der positiven Elektrode entstehen kann, wird nach Gl. (45) und Gl. (46) über zwei nacheinander ablaufenden Teilreaktionen an der negativen Elektrode zu Wasser umgewandelt.^[75] Dabei ist die Reaktion massentransportlimitiert und durch die Diffusion des Sauerstoffs zur negativen Elektrode beschränkt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure spielt diese Reaktion in herkömmlichen Bleibatterien eine untergeordnete Rolle. Erst durch eine Immobilisierung des Elektrolyten kann der Transport von Sauerstoff zwischen positiver und negativer Elektrode so stark erhöht werden, dass die

Elektrolytzersetzung signifikant verringert wird. Diese Technologie des sogenannten Sauerstoff-Rekombinations-Kreislaufs wird in AGM- und Gelbatterien angewandt, in welcher der Elektrolyt durch einen Glasfaserseparator beziehungsweise einem Gelierungsmittel immobilisiert wird und sich feste Sauerstofftransportkanäle ausbilden. Für weiterführende Literatur soll auf diverse Veröffentlichung verwiesen werden.^[75-78]



Auch wenn die Sauerstoffreduktion der Elektrolytzersetzung entgegenwirkt, ist sie dennoch eine Nebenreaktion, welche die Ladung der Aktivmasse verhindert und im Ruhezustand die Selbstentladung verstärkt.^[79,80] Eine typische Strom-Spannungs-Charakteristik aus Haupt- und Nebenreaktionen ist in Abbildung 9 skizziert.

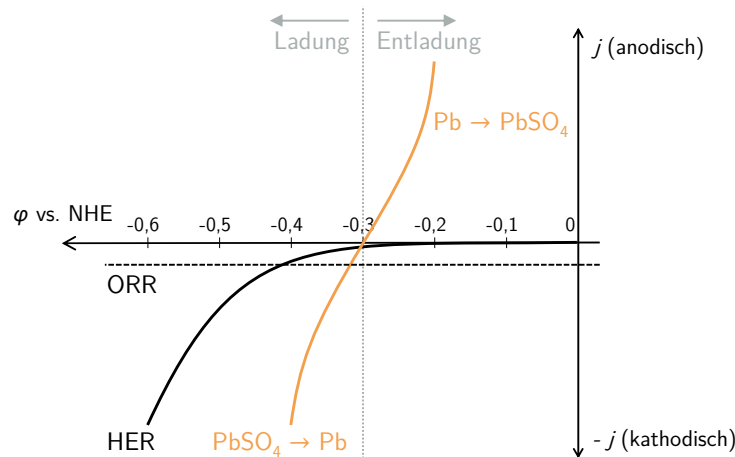


Abbildung 9: Strom-Spannungs-Zusammenhang der negativen Elektrode in Blei-Säure Batterien. Neben der Hauptreaktion Pb/PbSO_4 findet für höhere Überspannung die Zersetzung des wässrigen Elektrolyten durch die Wasserstoffentwicklung statt. (angelehnt an Berndt^[81,82])

Der hohen Reversibilität des Pb/PbSO_4 Redoxpaares ist durch die Steilheit in der Kennlinie Rechnung getragen. Aufgrund der kinetischen Hemmung setzten signifikante Ströme der Wasserstoffentwicklung auf metallischem Blei erst mit hohen Überspannungen ein, wodurch im Ladeschritt, das heißt bei kathodischen Strömen, hauptsächlich Bleisulfat zu Blei reduziert wird. Eine Elektrolytzersetzung findet folglich erst bei sehr hoher Polarisation der Elektrode statt, wie sie beispielsweise durch Überladen der Batterie erreicht wird oder durch sehr hohe Ladeströme. Der Stromanteil durch die Sauerstoffreduktion wird als diffusionslimitiert angenommen und ist daher im Potentialbereich der negativen Elektrode potentialunabhängig.

POSITIVE ELEKTRODE

Die positive Elektrode einer Bleibatterie arbeitet mit dem Redoxpaar Bleisulfat/Bleiodioxid. Im geladenen Zustand liegt eine poröse Struktur aus Bleiodioxid vor, deren Oberfläche beim Entladen in einzelne Bleisulfatkristalle umgewandelt wird. Wie bereits bei der negativen Elektrode, nimmt auch an der positiven Elektrode der Elektrolyt teil an der Reaktion. Er wird im Entladeschritt verbraucht, wodurch eine Abhängigkeit des Potentials mit der Säurekonzentration entsteht. Die Redoxreaktion und deren zugehöriges Gleichgewichtspotential sind in folgenden Gleichungen dargestellt:



$$\varphi_0 \text{ vs. NHE} / \text{V} = 1,628 - 0,088 \text{ pH} + 0,029 \lg a_{\text{HSO}_4} \quad (48)$$

In Bezug auf das Pourbaix-Diagramm in Abbildung 8 wird ebenfalls offensichtlich, dass im Bereich des $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ -Gleichgewichtspotentials bereits das Zersetzungspotential von Wasser überschritten ist. Diese, durch Oxidation von Wasser ablaufende Sauerstoffentwicklung (engl. *oxygen evolution reaction*, OER), ist eine wichtige Nebenreaktion der positiven Elektrode und wird im sauren Medium mithilfe von Gl. (49) beschrieben. Das theoretische Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung kann mit Gl. (50) berechnet werden, wobei P_{O_2} der Partialdruck des Sauerstoffs ist.



$$\varphi_0 \text{ vs. NHE} / \text{V} = 1,228 - 0,059 \text{ pH} + 0,029 \lg a_{\text{H}_2\text{O}} + 0,015 \lg P_{\text{O}_2} \quad (50)$$

Das Gleichgewichtspotential ist mit 1,228 V vs. NHE genau 400 mV geringer als die Hauptreaktion, weshalb die Bleiodioxid-Elektrode im sauren Medium als nicht stabil gilt. Jedoch ist ähnlich der Wasserstoffentwicklung auch die Sauerstoffentwicklung kinetisch gehemmt, weshalb eine signifikante Gasentwicklung erst für deutlich höhere Potentiale einsetzt. Aus diesem Grund kann die durch Sauerstoffentwicklung hervorgerufene Selbstentladung der positiven Elektrode bei normalem Gebrauch der Bleibatterie prinzipiell vernachlässigt werden. Literaturwerte gehen aufgrund der Sauerstoffentwicklung von etwa 0,4 % Selbstentladung pro Monat, bezogen auf die nominelle Ladungsmenge der Batterie, aus.^[82]

Der in Abbildung 10 dargestellte, typische Zusammenhang zwischen Strom und Potential an der positiven Elektrode macht deutlich, dass, analog zur negativen Elektrode, eine signifikante Elektrolytzersetzung erst bei starker Polarisierung der Elektrode oder bei Überladung auftritt. Die Oxidation des an der negativen Elektrode gebildeten Wasserstoffs hin zu Protonen ist aufgrund der geringen Löslichkeit gasförmigen

Wasserstoffs in wässrigen Medien ($< 1 \text{ mM l}^{-1}$ bei Normalbedingungen) vernachlässigbar.^[79]

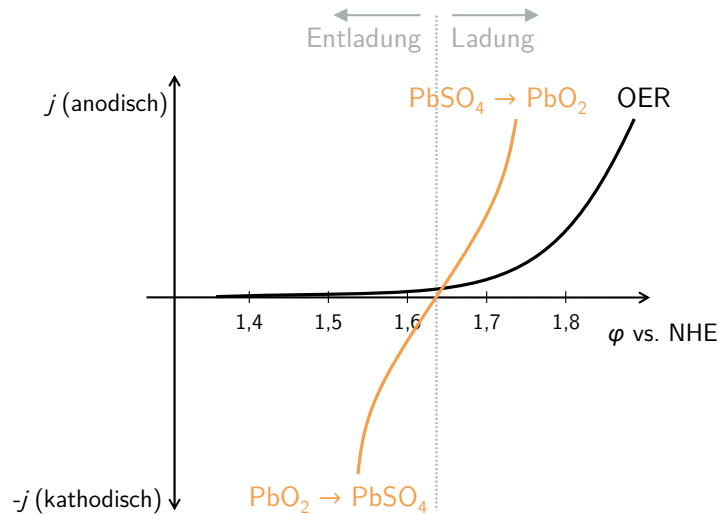


Abbildung 10: Strom-Spannungs-Zusammenhang der positiven Elektrode in Blei-Säure Batterien. Neben der Hauptreaktion $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ findet für höhere Überspannung die Zersetzung des wässrigen Elektrolyten durch die Sauerstoffevolution statt.

VOLLZELLE UND AUFBAU

Werden Bleidioxid-Elektrode und Blei-Elektrode in verdünnte Schwefelsäure getaucht, stellt sich eine elektromotorische Kraft gemäß der Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden ein. Durch äußere Kontaktierung beider Elektroden bewirkt dieser Spannungsunterschied eine spontane Entladung respektive einen Stromfluss. Die zugehörige Gesamtreaktionsgleichung setzt sich aus Gl. (51) und Gl. (52) zusammen und kann wie folgt beschrieben werden:



Die Ruhespannung E_0 der galvanischen Zelle ergibt sich zu

$$E_0 = 2,041 + 0,059 \lg (a_{\text{H}_2\text{SO}_4} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (52)$$

Während des Entladens der Batterie scheidet sich Bleisulfat in Form kleiner Bleisulfatkristalle auf der Elektrode ab, wodurch Schwefelsäure verbraucht und Wasser generiert wird. Folglich ändert sich neben der Elektrolytkonzentration auch die Ruhespannung der Batterie.

Aufgrund unterschiedlicher Anforderungen an Platzbedarf, Wartung und Robustheit kann die Form einer Blei-Säure Batterie und ihr technischer Aufbau je nach

Anwendungszweck variieren, die galvanische Zelle bleibt jedoch stets die gleiche. Eine typische 12 V Autobatterie, wie sie in Abbildung 11a schematisch dargestellt ist, setzt sich aus sechs Einzelzellen mit jeweils 2,1 V Klemmspannung zusammen, welche seriell verschaltet sind. Ein einzelner Zellblock ergibt sich wiederum als Stapel aus mehreren positiven und negativen Elektroden, die durch mikroporöse Separatoren voneinander getrennt sind. Die positiven beziehungsweise negativen Elektroden sind dabei jeweils parallel verbunden, um die Ladungsmenge der Zelle zu erhöhen. Über die Größe und Anzahl an Elektroden kann so die maximale Ladung der Batterie eingestellt werden. Die Elektroden bestehen aus einem Bleigitter, welches als Stromableiter dient, und den oben beschriebenen Aktivmaterialien, welche als Paste in das Gitter eingebracht werden. Werden die Zellen schließlich mit Elektrolyt gefüllt, benetzt dieser die Elektroden und Separatoren und wird in deren poröse Struktur gesaugt.

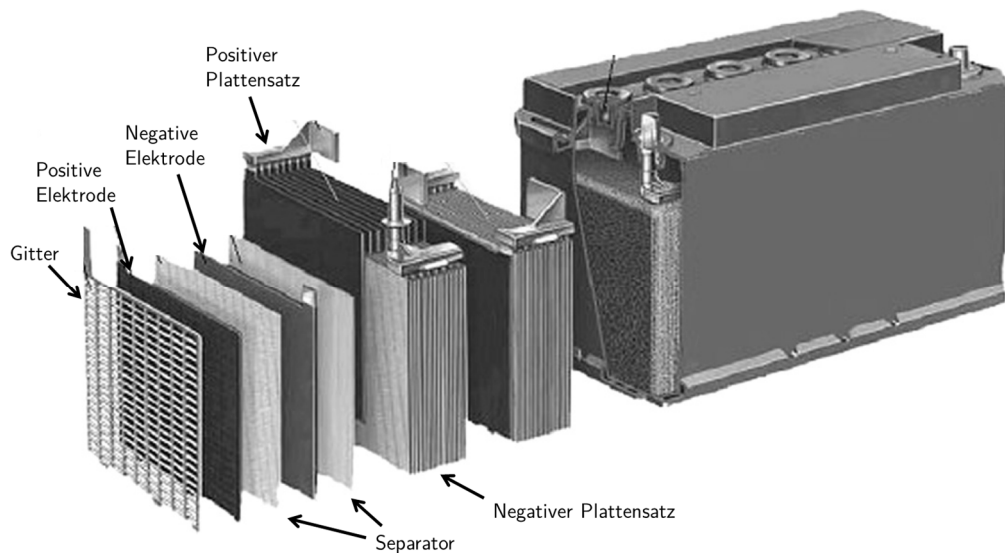


Abbildung 11: a) Aufbau einer kommerziellen Blei-Säure Starterbatterie. Die sechs in Serie geschalteten Einzelzellen bestehen aus je einem Plattensatz, welcher wiederum aus parallelgeschalteten positiven und negativen Elektroden zusammengesetzt ist. Zwischen den Platten befindet sich ein mikroporöser Separator. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt oberhalb der Platten. (Übernommen aus ^[75])

Die theoretische Energiedichte einer Bleibatterie lässt sich mithilfe des Faradayschen Gesetzes berechnen. Bei der Umwandlung von einem Mol Blei und einem Mol Bleidioxid zu zwei Mol Bleisulfat mithilfe von zwei Mol Schwefelsäure entsteht eine Ladung von $2 \cdot F = 53,6 \text{ Ah}$. Daraus und aus der molaren Masse der Reaktionsteilnehmer ergibt sich eine maximale Ladungsdichte von $53,6 \text{ Ah} / 642,4 \text{ g} = 83,4 \text{ Ah g}^{-1}$. Multipliziert mit einer mittleren Entladespannung von 2,04 V ergibt sich schließlich eine maximale Energiedichte

von $170,2 \text{ Wh kg}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der elektrochemisch inaktiven Batteriekomponenten, wie dem des Gehäuses, der Separatoren und der Stromableiter, reduziert sich dieser Wert jedoch deutlich. Hinzu kommt, dass bei einer vollständigen Entladung nur etwa 50 % des Aktivmaterials elektrochemisch genutzt werden. Die anderen 50 % sind bei normaler Nutzung der Batterie nicht aktiv am Lade- und Entladeprozess beteiligt, sondern dienen lediglich als leitfähiges Grundgerüst beziehungsweise als verlängerter Arm des Stromableiters.

Die Kombination aus geringer Ausnutzung der Aktivmassen sowie dem hohen molaren Gewicht der elektrochemisch aktiven Substanzen führen zu einer sehr geringen gravimetrischen Energiedichte. Dies stellt gerade für portable Anwendungen einen klaren Nachteil zu anderen Batterietechnologien dar. So besitzen handelsübliche Starterbatterien, je nach Bauart, eine spezifische Energie von etwa 35 Wh kg^{-1} bis 40 Wh kg^{-1} ,^[75] im Gegensatz zu mittlerweile über 200 Wh kg^{-1} bei kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Batterien.^[83] Vor allem der deutlich niedrigere Preis, der etablierte Recyclingkreislauf sowie die geringen Gefahren bei Fehlbedienung machen die Bleibatterie in vielen Bereichen dennoch unverzichtbar.

3.2.2 OPTIMIEREN DES NEGATIVEN AKTIVMATERIALS DURCH KOHLENSTOFFADDITIVE

STAND DER TECHNIK

Wie in der Einführung erwähnt, bildet sich aufgrund der voranschreitenden Hybridisierung des Automobilmarktes ein deutlich verändertes Anforderungsprofil an die klassische Bleibatterie heraus.^[6] Es werden signifikant höhere Ladeströme erforderlich und eine deutlich verbesserte Reversibilität der Batterie im teilgeladenen Zustand. In beiden Fällen ist das Aktivmaterial eine der entscheidenden Komponenten, die es zu optimieren gilt. Um eine verbesserte Leistungsfähigkeit zu erzielen, ist neben der chemischen Zusammensetzung auch die Struktur und mechanische Stabilität des Aktivmaterials von hoher Bedeutung. Da die Lade- und Entladereaktionen an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode ablaufen, ist eine leitfähige und poröse Elektrode mit einer hohen elektrochemisch aktiven Oberfläche notwendig, insbesondere, um hohe Stromdichten zu erreichen.

Dies gilt grundsätzlich für Elektroden sämtlicher elektrochemischen Energiespeicher, ist speziell für negative Elektroden von Blei-Säure Batterien für die Anwendung in Hybrid-Fahrzeugen allerdings von zentraler Bedeutung. Herkömmliche negative Aktivmassen

besitzen eine spezifische Oberfläche zwischen $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wohingegen positive Elektroden eine bis um den Faktor vier größere Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode verfügen.^[84,85] Dieses erhebliche Ungleichgewicht an elektrochemisch aktiver Oberfläche ist durch den Herstellungsprozess des Aktivmaterials vorgegeben und eine Hauptursache, weshalb die Ladeleistung vorwiegend durch die negative Elektrode limitiert wird. Bei der Herstellung kommerzieller Elektroden ist die Porosität der Elektroden aufgrund der Verarbeitbarkeit stark eingeschränkt. So lassen sich beim Pastierungsprozess keine beliebig niedrigen Dichten einstellen, da diese eine niedrige Viskosität zur Folge haben und das Einbringen der Aktivmaterial-Pasten in die Stromableiter unmöglich machen.³ Hinzu kommt, dass zu feine und hochoberflächigere Strukturen im negativen Aktivmaterial eine mechanische Instabilität bewirken können, welche die Lebensdauer der Batterie verkürzt. Aus diesem Grund ist eine direkte Optimierung des negativen Aktivmaterials bei Beibehalten des bestehenden Produktionsprozesses nur möglich, indem porenbildende Zusätze zum Aktivmaterial gegeben werden.

Die Verwendung solcher Additive ist bereits Stand der Technik und wird in diversen Reviews und Lehrbüchern beschrieben.^[14,75,86,87] Seit Mitte des letzten Jahrhunderts wird das negative Aktivmaterial mit grundsätzlich drei Zusatzstoffen versehen. Verwendet werden hierbei geringe Mengen von insgesamt etwa einem Gewichtsprozent an Bariumsulfat, Kohlenstoffpulver und Ligninsulfonat. Die Hauptaufgabe dieser Additive ist bisher vorwiegend, das Verschmelzen und Passivieren des negativen Aktivmaterials mit zunehmender Zyklenzahl zu verhindern. Dadurch wird die Porosität und Oberfläche der Elektrode über die Lebensdauer der Batterie konstant gehalten. Jeder der drei Zusatzstoffe hat dabei eine andere Aufgabe. So soll Bariumsulfat den Entladeprozess verbessern, indem es als Keimbildner für das isomorphe Bleisulfat fungiert. Ligninsulfonat als oberflächenaktives Polymer sorgt für eine gleichmäßigere Bildung von Bleisulfatkristallen und bewirkt ein Aufrechterhalten deren Struktur. Die Wirkweise des Kohlenstoffpulvers ist hingegen nicht vollständig verstanden. Es wurde ursprünglich als Leitfähigkeitszusatz bei Tiefentladung eingesetzt, erfährt jedoch seit mehreren Jahren eine zunehmende Verwendung als Additiv zur Erhöhung der Ladeleistung und Zyklfestigkeit im teilgeladenen Zustand. Wie in Kapitel 1 beschrieben wurde, sind

³ Negative Bleipasten bestehen zu etwa 85 Gew.-% aus Bleioxiden und Bleisulfaten und zu etwa 15 Gew.-% aus Wasser. Bei einer etwa zehnfach höheren Dichte der Bleiverbindungen ergibt sich eine Pastendichte von 4 g cm^{-3} bis 5 g cm^{-3} . Weitere Informationen zum Herstellungsprozess von Bleielektroden können u.a. dem Lehrbuch von Pavlov entnommen werden.^[75]

durch eine optimierte Masserezeptur mit erhöhtem Kohlenstoffanteil aktuell Ladeströme von bis zu 1 A(Ah)^{-1} möglich, allerdings nur zu Beginn des Batteriebetriebs. Die von der Autoindustrie geforderten, dauerhaften Ladeströme von etwa 2 A(Ah)^{-1} liegen in weiter Ferne und sind durch eine reine Erhöhung des Kohlenstoffanteils nicht erreichbar. Um diese Lücke zu überwinden, sind stattdessen innovative Mischungen und Additive mit maßgeschneiderten Eigenschaften nötig. Aufgrund des fehlenden Know-hows über die elektrochemische Wirkweise des Kohlenstoffs und den damit verbundenen, entscheidenden Materialparameter sind diese jedoch aktuell noch nicht verfügbar.

POSITIVE AUSWIRKUNG DES KOHLENSTOFFS AUF DAS AKTIVMATERIAL

Aus wissenschaftlicher Sicht konnte bislang nicht ausreichend geklärt werden, durch welchen Mechanismus die deutliche Zunahme der Zyklenfestigkeit im teilgeladenen Zustand und die verbesserte Ladefähigkeit der negativen Elektrode bei erhöhter Zugabe von Kohlenstoffpulver erzielt wird. Dies ist vor allem der Komplexität der Batterietechnologie geschuldet. Die Einflüsse von Herstellungsprozess, die teilweise nicht standardisierten elektrischen Tests, sowie die Wechselwirkungen der Aktivmaterialien untereinander, erschweren die Aufklärung der Mechanismen des Kohlenstoffs erheblich. So wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl möglicher Wirkweisen diskutiert, welche größtenteils postuliert, aber nie vollständig nachgewiesen werden konnten.^[13,84,88] Sie lassen sich prinzipiell auf folgende vier Hauptursachen während des Batteriebetriebs zurückführen:

- Optimierung des Ionentransport innerhalb der negativen Elektrode
- Optimierung des Elektronentransports innerhalb der negativen Elektrode
- Kapazitive Effekte
- Beeinflussung von Anzahl und Größe an Bleisulfatkristallen

Die Verbesserung des Ionentransports scheint dabei trivial. Nachweislich wird die Porosität des negativen Aktivmaterials durch Zumischen von Kohlenstoffen erhöht.^[89] Zum einen durch die Poren des Kohlenstoffs an sich und denen die einzelne Kohlenstoffpartikel umgeben (siehe Kapitel 3.3.1). Zum anderen durch eine, aufgrund der hohen Absorptionseigenschaften des Kohlenstoffpulvers notwendigen, Erhöhung der Zugabemenge an Wasser beim Pastenmischprozess, wodurch nach Trocknen der Elektroden größere Hohlräume im Elektrodenmaterial generiert werden. Die Erhöhung der Porosität in der Elektrode erzeugt schließlich eine stärker ausgeprägte Benetzung mit Elektrolyt im Elektrodeninneren und zudem einen schnelleren Austausch mit dem

Elektrolytreservoir außerhalb der Elektrode. Aufgrund der Tatsache, dass die Ladeprozesse bei hohen Strömen oftmals massentransportlimitiert sind, kann sich dies direkt auf die Hochstromfähigkeit der Batterie und ihrer Reversibilität auswirken. Zwar konnte bislang kein direkter Nachweis der Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit und verbesserten Diffusion erbracht werden – hierzu wären Simulationen oder impedanzspektroskopische Untersuchungen notwendig – jedoch legen Querschnittsaufnahmen von zyklisierten Bleielektroden nahe, dass die Zugabe von Kohlenstoff eine gleichmäßigere Ausnutzung des Aktivmaterials bewirkt.^[90]

Eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der negativen Elektrode ist im Gegensatz zur Ionenleitfähigkeit zunächst nicht offensichtlich. Obwohl Kohlenstoffpulver oft als Leitzusatz bei diversen Batterietechnologien verwendet werden, kann dies nicht in gleicher Weise auf die Bleibatterie übertragen werden. Zwar ist das Entladeprodukt Bleisulfat isolierend, jedoch liegt aufgrund der geringen Masseausnutzung des Aktivmaterials selbst bei vollständiger Entladung mindestens 50 % reines, elektrisch leitendes Blei vor. Bei hohen Entladeströmen ist dieser Anteil noch größer. Zudem kann nicht von einem Erreichen der Perkolationschwelle bei den geringen Zugabemengen an Additiven ausgegangen werden und somit auch von keinem leitfähigen Kohlenstoffnetzwerk, wie es beispielsweise bei Lithium-Ionen Batterien der Fall ist. Dies gilt insbesondere bei Aktivkohlen und Graphiten, welche aus größeren Partikeln bestehen. So zeigt ein Vergleich der Zyklenzahlen bei unterschiedlicher Dosierung an Kohlenstoffpulver, keinen sprunghaften Anstieg der Batterieperformance ab einer gewissen Dosis.^[91] Allerdings kann der Kohlenstoff dennoch die elektrische Leitfähigkeit in der Elektrode zumindest lokal beeinflussen. So ist denkbar, dass gerade bei einer hohen Dichte an Bleisulfatkristallen, wie sie nach starker Entladung an der Außenseite der Elektrode vorliegt, der elektrische Kontakt zwischen einzelnen Kristallen und dem Stromableiter verloren geht. Über lokal angrenzende, dauerhaft leitfähige Kohlenstoffpartikel könnte dann die Anzahl an elektrisch zugänglichen Kristallen erhöht werden und der anschließende Ladeprozess verbessert werden. Ein erster Nachweis ist von Shiomi *et al.* erbracht worden, welche Modellelektroden aus Bleisulfat mit unterschiedlichem Anteil an verschiedenen großen Kohlenstoffpartikeln vermischt und die Formation dieser Elektroden verglichen.^[92] Es zeigte sich eine verbesserte Umsetzung des Bleisulfats zu Blei, je höher der Anteil an feinpartikulärem Kohlenstoff war.

Analog der Wirkweise von kohlenstoffbasierten Superkondensatoren können auch in Bleibatterien kapazitive Effekte durch die Zugabe von Kohlenstoffpulvern erzeugt werden. Wie bereits erwähnt, können Kohlenstoffadditive die spezifische Oberfläche der negativen Bleielektrode um mehr als das Zehnfache steigern, wodurch auch

Doppelschichtladungen eine zunehmende Rolle spielen. Absolut betrachtet ist die physikalisch gespeicherte Energie innerhalb der zusätzlich geschaffenen Doppelschicht im Vergleich zur chemisch gespeicherten Energie im Blei-Aktivmaterial jedoch weiterhin vernachlässigbar.^[93] Die maximale zu entnehmende Energie einer Bleibatterie kann also durch die Zugabe von Kohlenstoff und der daraus generierten Doppelschichtkapazität nicht signifikant vergrößert werden, allerdings wird die in der Doppelschicht gespeicherte Ladung beinahe instantan zur Verfügung gestellt. Das bedeutet, der kapazitive Beitrag kann speziell für kurze Zeitintervalle dennoch relevante Ströme liefern und zum Abpuffern von Stromspitzen genutzt werden. Eine idealisierte Beispielrechnung für ein negatives Aktivmaterial mit 1 Gew.-% Aktivkohle zeigt, dass durch die erzeugte Doppelschichtkapazität zusätzliche Ladeströme von etwa $0,5 \text{ A(Ah)}^{-1}$ für einige Sekunden theoretisch möglich sind⁴. Die kapazitiv zwischengespeicherte Ladung kann anschließend durch Ladungs- und Potentialausgleich in das umliegende Aktivmaterial abgegeben werden. Dass kapazitive Effekte alleine nicht der Grund für eine höhere Zyklenlebensdauer im teilgeladenen Zustand sind, zeigt allerdings wiederum eine Veröffentlichung von Pavlov *et al.*, in welcher eine Erhöhung der BET nicht zu einer höheren Zyklenlebensdauer führt, sondern ein Maximum bei etwa $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzt.^[94,95]

Der mögliche vierte positive Einfluss von Kohlenstoff bezieht sich auf das Kristallwachstum und die Struktur des Aktivmaterials. Untersuchungen von Pavlov *et al.* haben ergeben, dass die Vermengung von Blei und Kohlenstoffpulver in Modellelektroden dazu führt, dass neben der Erhöhung der kapazitiven Ströme beim Polarisieren der Elektrode auch eine Erhöhung der faradayschen Ströme des Pb/PbSO₄-Redoxpaares stattfindet.^[73] Die Anwesenheit des Kohlenstoffs verstärkt demnach die Aktivität der Hauptreaktion. Erklärt wird dies durch zusätzliche Nukleationskeime für Blei und Bleisulfat auf der Kohlenstoffoberfläche. Ein weiteres Indiz für diesen Mechanismus

⁴ Unter der Annahme, eine negative Aktivmasse (NAM) besitze 1 Gew.-% Aktivkohle, welche eine spezifische Doppelschichtkapazität von 100 F g^{-1} aufweist, ergibt sich pro Gramm NAM eine zusätzliche Doppelschichtkapazität C_{DL} von 1 F g^{-1} . Wird im Ladepuls die negative Elektrode um $d\varphi = 300 \text{ mV}$ polarisiert, können somit $Q_{DL} = 0,3 \text{ As}$ pro Gramm NAM in der Doppelschicht gespeichert werden. Wird angenommen, dass die Doppelschicht in einem Ladepuls von 5 s vollständig geladen wird, und dass die Elektrode eine Ladungsdichte von 140 mAh g^{-1} besitzt, so liefert die Doppelschichtladung einen mittleren Stromfluss I_{DL} von $I_{DL} = Q_{DL} \cdot t^{-1} = 0,3 \text{ As g}^{-1} \cdot (5 \text{ s})^{-1} = 0,06 \text{ A g}^{-1}$ und $0,43 \text{ A(Ah)}^{-1}$ normiert auf die nominelle Ladungsmenge der Elektrode. Diese Annahme bedingt jedoch eine vollständige Benetzung des Kohlenstoffs mit Elektrolyt, was in Realität, vor allem bei mikroporösen Materialien, oft nicht sichergestellt werden kann.

stellen mikroskopische Untersuchungen von zyklisierten Elektroden mit und ohne Kohlenstoffadditive dar. Bei Vorhandensein von Kohlenstoff existiert eine höhere Anzahl an Bleisulfatkristallen mit geringeren Partikelgrößen. Bei Grafiten und Aktivkohlen, deren Partikeldurchmesser in der Größenordnung von 10 µm liegt, kann zudem beobachtet werden, dass Blei auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel abgeschieden vorliegt.^[89]

Trotz Diskussion dieser vier Wirkmechanismen existiert eine detaillierte Struktur-Eigenschafts-Beziehung zum jetzigen Zeitpunkt nicht. Es ist davon auszugehen, dass eine Kombination aus mehreren Mechanismen zu Grunde liegt. Auffällig ist, dass ein direkter Zusammenhang zwischen physikalischen Parametern der Additive und beispielsweise der Zyklenfestigkeit der Batterie im teilgeladenen Zustand nicht hergestellt werden kann. So zeigt sich bei Zugabe von unterschiedlichen Anteilen an hochoberflächigen Rußen, Kohlenstofffasern und graphitischen Pulvern, kein klarer Trend für die maximale Zyklenfestigkeit bezogen auf die Zugabemenge, die Oberfläche oder die Leitfähigkeit der Kohlenstoffe.^[13] Hinzu kommt, dass keine eindeutige Korrelation zwischen Porosität und spezifischer Oberfläche und der Batterieeigenschaften gegeben ist. Kohlenstoffpulver mit eher niedrigen spezifischen Oberflächen liefern teilweise höhere Zyklenzahlen als hochoberflächige Ruße und Aktivkohlen.^[73] Neben dem nicht zu vernachlässigbaren Einfluss des verwendeten Herstellungsprozesses und der Auswahl der elektrischen Tests hat der Anteil an verwendetem Ligninsulfonat bezogen auf den Kohlenstoff eine starke Auswirkung. Die Wechselwirkungen zwischen Aktivmaterial und Additiv sowie dem Elektrolyten sind dabei extrem komplex und die strukturellen Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien alleine reichen nicht aus, um deren Wirkweise zu klären. Weitere Kohlenstoffparameter, wie die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften, müssen in Betracht gezogen werden, um die Frage zu beantworten, welche Beschaffenheit der Kohlenstoffadditive und welche Rezeptur eine maximale Ladeakzeptanz und Zyklenlebensdauer im teilgeladenen Zustand bewirken kann.

NACHTEIL DURCH VERSTÄRKUNG DER NEBENREAKTION

Neben den erwähnten Vorteilen von Blei-Kohlenstoff-Elektroden muss darauf hingewiesen werden, dass die maximale Zugabemenge an Kohlenstoffpulver begrenzt ist und eine reine Optimierung der Porosität und Oberfläche durch Kohlenstoff nicht zielführend ist. Zum einen wird bei zu hohem Additivanteil die mechanische Stabilität der Elektrode vermindert, zum anderen bewirkt die höhere elektrochemisch aktive Oberfläche auch eine Verstärkung der unerwünschten Nebenreaktionen. Vor allem die Wasserstoffentwicklung bei Überladung nimmt in einem nicht unerheblichen Teil zu und stellt eines der

Hauptprobleme von Blei-Kohlenstoff Batterien dar. Die Aktivierung der negativen Elektrode mittels Kohlenstoff führt zu einer beschleunigten Zersetzung des Elektrolyten bei Überladen, wodurch die Wartungsfreiheit der Batterie nicht mehr sichergestellt werden kann.

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben, ist die kathodische Wasserstoffentwicklung auf metallischem Blei stark gehemmt. Wäre dies nicht der Fall, würde aus thermodynamischer Sicht stets die Reduktion der Protonen der Ladung der negativen Elektrode zuvorkommen und die Batterie wäre nicht funktionsfähig. Obwohl mehrere hundert Millivolt Überspannung nötig sind, um einen merklichen Zersetzungsprozess beobachten zu können, lässt sich die Wasserstoffentwicklung nicht vollständig vernachlässigen. So können unter anderem durch metallische Verunreinigungen die Überspannungen soweit reduziert werden, dass signifikante Gasungsströme einsetzen. Die Folge ist, dass zum einen bei Überladung der Batterie, also bei starker Polarisierung der Elektroden, höhere Ströme aufgrund der Wasserstoffentwicklung fließen. Dies führt kurzfristig zur Aufkonzentration des Elektrolyten und langfristig zum Austrocknen der Batterie. Zum anderen wird eine erhöhte Selbstentladung auch bei offener Klemmspannung der Batterie provoziert. Ein Blick auf den Strom-Spannungs-Zusammenhang in Abbildung 12 macht dies ersichtlich: Das Gleichgewichtspotential der negativen Elektrode, welches sich einstellt, sobald kathodische und anodische Ströme gegengleich sind, wird durch die erhöhte kathodische Wasserstoffentwicklung zu positiveren Werten verschoben. Gleichzeitig nehmen die Austauschströme zu, welche die Oxidation von Blei und die Reduktion von Wasser beinhalten.^[81,96,97]

Die Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch Zugabe von Kohlenstoffpulver zum negativen Aktivmaterial verstärkt diese Problematik weiter. Da an der zusätzlich geschaffenen Grenzfläche Kohlenstoff/Elektrolyt prinzipiell keine Bleireduktion stattfindet, sondern lediglich eine Ladung der Doppelschicht sowie eine Zersetzung des Elektrolyten möglich sind, folgt eine erhöhte Austauschstromdichte für die HER. Obwohl Kohlenstoff ähnlich dem Bleimetall eine hohe Überspannung gegenüber der Wasserstoffentwicklung aufweist, haben Blei-Kohlenstoff-Elektroden in der Folge oftmals eine signifikant erhöhte Selbstentladerate sowie einen verstärkten Elektrolytverlust beim Überladen. Bezogen auf die Optimierung von Blei-Kohlenstoff-Elektroden für die Anwendung in Mikro-Hybrid Fahrzeugen bedeutet dies, dass zwischen den erwähnten Vorzügen von Kohlenstoffadditiven bzgl. Zyklenstabilität und Ladeakzeptanz und dem Nachteil der verstärkten Gasungsreaktion abgewogen werden muss. Dieser Kompromiss aus Vor- und Nachteilen führt gegenwärtig dazu, dass weitere Entwicklungssprünge erschwert werden. Es fehlt an einem tiefgreifenden Verständnis, um die entscheidenden

Kohlenstoffparameter zu adressieren, welche zur verbesserten Performance führen ohne gleichzeitig die Nebenreaktion zu verstärken. Mit Blick auf die Kohlenstoffforschung aus anderen Teilbereichen der Elektrochemie kann eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kohlenstoffstruktur und -oberflächenchemie mit den elektrochemischen Eigenschaften der Batterieelektroden vielversprechende Ergebnisse liefern. Ziel sollte schließlich ein für den Anwendungszweck maßgeschneidertes Material sein.

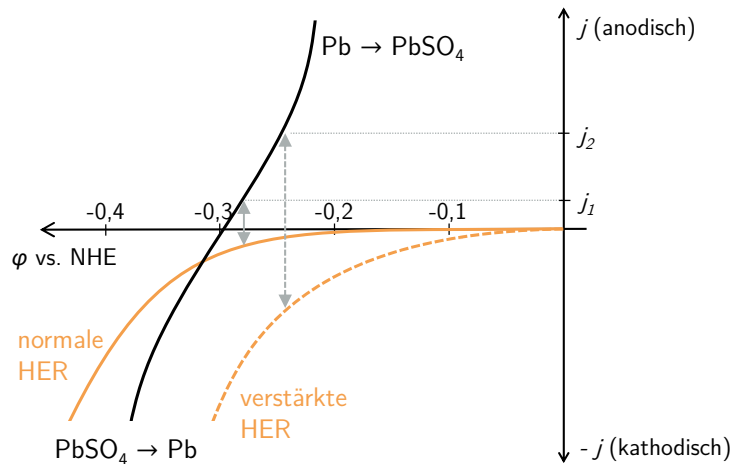


Abbildung 12: Die Auswirkung einer verstärkten Wasserstoffentwicklung auf den Strom-Spannungs-Zusammenhang negativer Bleielektroden. Das Gleichgewichtspotential der Elektrode ist durch senkrechte, graue Pfeile eingezeichnet, die Austauschströme der HER durch die waagrechten, gestrichelten Linien. (angelehnt an ^[81])

3.3 AMORPHE UND POLYKRISTALLINE KOHLENSTOFFE

In den letzten zwei Jahrzehnten haben sich vorwiegend amorphe und polykristalline Kohlenstoffpulver als Additiv in Blei-Säure Batterien etabliert. Hierzu zählen natürliche Graphite, Ruße und Aktivkohlenstoffe. Im Gegensatz zu vielen anderen Materialien eignen sich diese, als Pulver vorliegenden Materialien, aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellung und chemisch Stabilität besonders gut für den Einsatz in dieser Anwendung.

Die Eigenschaften von Kohlenstoff im Allgemeinen wurden bereits im letzten Jahrhundert detailliert untersucht. Eine Vielzahl an Lehrbüchern und Reviews befasste sich seitdem eingehend mit den physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften diverser Kohlenstoffmodifikationen und -materialien, ihrer Herstellung sowie geeigneter Untersuchungsmethoden.

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die für diese Arbeit relevanten Kohlenstoffmaterialien gegeben werden und die wichtigsten Kenngrößen und

Eigenschaften zusammengefasst werden. Neben natürlichem und synthetischem Graphit werden glasartiger Kohlenstoff und amorphe Kohlenstoffe beschrieben. Nach Diskussion der physikalischen und strukturellen Merkmale dieser Materialien wird ausführlich auf entscheidende Einflussgrößen bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften eingegangen, welche die Oberflächenchemie, die elektronische Struktur, sowie die Morphologie der Kohlenstoffe einschließen.

3.3.1 STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN

Die Kristallstruktur des Graphits bildet die Grundlage für den atomaren Aufbau aller hier relevanten Materialien. In dieser allotropen Modifikation des Kohlenstoffs liegen die einzelnen Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert vor, wodurch sich planare Kohlenstoff-Schichten bilden, die in hexagonaler Struktur kristallisieren. Jedes Atom geht dabei mit drei umliegenden Nachbaratomen eine σ -Bindung ein, wodurch eine sogenannte Graphenebene entsteht, wie sie in Abbildung 13a skizziert ist. Die σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ist äußerst stark und hat eine sehr geringe Bindungslänge von 1,42 Å. Das verbleibende vierte Valenzelektron geht mit denen der benachbarten Atome eine π -Bindung ein und erzeugt ein zweidimensionales Elektronensystem delocalisierter Ladungsträger parallel zur Graphenschicht.^[98]

Die kristalline Anordnung des dreidimensionalen Grafitkristalls setzt sich aus einer Schichtung einzelner Graphenebenen zusammen, wobei die Stapelreihenfolge der Schichten meist einen hexagonalen Kristall erzeugen (ABAB, siehe Abbildung 13b), in selten Fällen aber auch eine rhomboedrische Struktur (ABCABC) bewirken können. Im Gegensatz zur starken kovalenten Bindung innerhalb der Ebene existiert nur eine schwache Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Graphenschichten, welche einen recht hohen Bindungsabstand von 3,35 Å zur Folge hat.^[99] Die Schichtstruktur bewirkt einen stark anisotropen Charakter des Materials, welcher sich sowohl auf die physikalischen als auch chemischen und elektrochemischen Eigenschaften auswirkt.^[100] So ist der spezifische Widerstand von Graphit entlang der hexagonalen Flächenelemente mit etwa $10^{-7} \Omega \text{ m}$ wesentlich kleiner als senkrecht zu den Schichtebenen mit etwa $10^{-3} \Omega \text{ m}$.^[101] Hinzu kommt, dass die Reaktivität des Kristalls entlang der Kanten aufgrund ungesättigter Sigma-Bindungen erheblich höher ist, als entlang der basalen Fläche der Graphenebene.

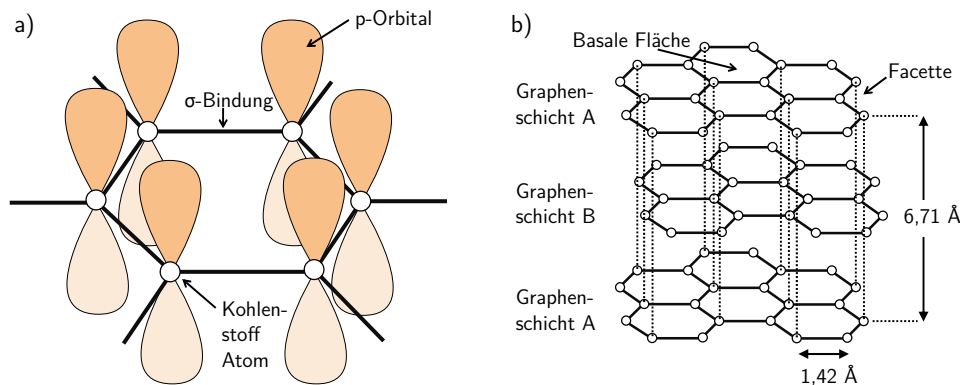


Abbildung 13: Schematische Darstellung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffstruktur des Graphits. a: Hexagonale Struktur einer zweidimensionalen Graphenschicht. b: Dreidimensionaler Aufbau des Graphits durch Schichtung einzelner Graphenebenen in ABAB Stapelfolge. (angelehnt an Pierson^[100])

Entscheidend für die Eigenschaften von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff ist die Ausprägung des kristallinen Charakters, das heißt die Größe und Form der Kristallite sowie dem Verhältnis zwischen basalen Flächen und Kristallitkanten. Im Gegensatz zu polykristallinem Graphit, welcher Kristallitgrößen von über 100 nm aufweisen kann, besitzen amorphe Kohlenstoffe, wie Ruße oder Aktivkohlen, nur Kristallite in der Größenordnung 1 nm bis 10 nm.^[102] Die einzelnen Kristallite sind dabei meist turbostratisch angeordnet, das heißt sie sind zueinander verdreht oder verkippt. Die Folge ist, dass amorphe Kohlenstoffe den anisotropen Charakter des Graphits zunehmend verlieren, wodurch die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, die Reaktivität allerdings aufgrund höherer Fehlstellen und freier Bindungsorbitale zunimmt. Zudem können sie eine Vielzahl an Poren und eine um mehrere Größenordnungen erhöhte spezifische Oberfläche aufweisen. Mikroporöse Ruße und vor allem Aktivkohlen können dabei spezifische Oberflächen von weit über $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzen. Die Erhöhung der Porosität geht zudem einher mit einer deutlich geringen Dichte des Materials von etwa $1,80 \text{ g cm}^{-3}$ gegenüber $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ im Falle des Graphits.^[100]

Kommerziell erhältliche Graphite werden üblicherweise in Naturgraphite und synthetische Graphite unterteilt.^[100] Natürlicher Graphit wird vorrangig im Tagebau gewonnen und lässt sich vereinfacht, je nach Ausprägung von Kristallitgröße und Reinheit, in makrokristallinen Flockengraphit und mikrokristallinen, sogenannten amorphen Graphit unterteilen.^[103] Synthetischer Graphit wird hingegen durch thermische Behandlung unter anderem von Petrolkoxen und Pechen unter Sauerstoffausschluss erzeugt. Dabei können deutlich höhere Reinheitsgrade erzielt werden als im Falle natürlichen Graphits, jedoch besitzen natürliche Graphite oftmals eine höhere

Kristallinität. Eine Spezialform des Graphits ist der sogenannte expandierte Graphit. Hier werden durch Interkalation geeigneter Verbindungen (oftmals Hydrogensulfat-Ionen) und anschließender thermischer Behandlung die Graphenschichten der Kristallite auseinandergetrieben, wodurch das Material in *c*-Richtung expandiert. Die Expansionsrate hängt dabei von der verwendeten Temperatur und der Kristallitgröße ab, weshalb expandierter Graphit vorwiegend aus natürlichem Flockengraphit hergestellt wird. Das Resultat ist ein leitfähiger Naturgraphit mit deutlich erhöhter spezifischer Oberfläche und verringerter Dichte.

Glasartiger Kohlenstoff ist eine spezielle Form des amorphen Kohlenstoffs. Durch Pyrolyse organischer Polymere, wie zum Beispiel Phenolharze, entsteht ein glatter, spiegelnder Kohlenstoffmonolith mit glasartigem Charakter. Seine Struktur lässt sich am besten durch ineinander verflochtene, graphitische Bänder beschreiben.^[104,105] Durch diese, in Abbildung 14 dargestellte, Struktur bilden sich die isotropen Eigenschaften des Materials aus.^[106,107] Dabei hat Glaskohlenstoff eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die zusammen mit der Härte des Materials und seiner hohen chemischen Resistenz dessen Hauptcharakteristiken beschreiben. Durch den hohen Anteil an geschlossenen Poren besitzt der Glaskohlenstoff zwar eine deutlich geringere Dichte im Vergleich zu Graphit, ist jedoch nahezu undurchlässig gegenüber Flüssigkeiten und Gasen. Seine spezifische Oberfläche ist deswegen hauptsächlich durch die äußere Oberfläche bestimmt. Glaskohlenstoff findet aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften häufig Verwendung als Elektrodenmaterial in der elektrochemischen Analytik,^[108] so auch in dieser Arbeit.

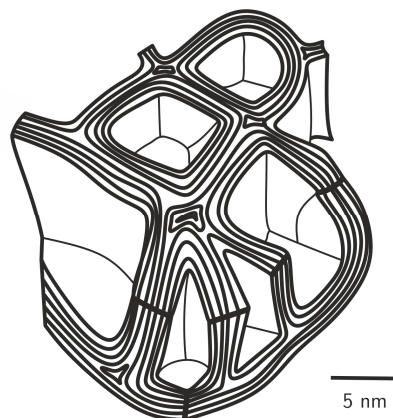


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Struktur von glasartigem Kohlenstoff, welche sich durch ineinander verflochtene, graphitische Bänder und einer hohen, geschlossenen Porosität auszeichnet. (angelehnt an ^[105])

Ähnlich dem aus Phenolharz gewonnen Glaskohlenstoff stellen synthetisierte Nanokohlenstoffe auf Basis von Resorcin und Formaldehyd einen weiteren Spezialfall

amorpher Kohlenstoffe dar. Im Gegensatz zum Glaskohlenstoff erfolgt die Herstellung über eine nasschemische Route mittels sauer oder basisch katalysierter Reaktion der genannten Ausgangsstoffe. Durch einen Sol-Gel Prozess, welcher 1989 erstmals von Pekala beschrieben wurde,^[109] bildet sich bei fortlaufender Polykondensation und -addition ein dreidimensionales, organisches Partikelnetzwerk aus. Nach Gelierung und Alterung wird das Nassgel mittels überkritischer Trocknung oder durch Lösemittelaustausch in ein Aerogel überführt. Durch Anpassen der Reaktionsparameter lässt sich die Struktur der Primärpartikel und des Netzwerkes flexibel verändern.^[110] So ermöglicht eine Variation des Verhältnisses zwischen Resorcin und Katalysator die Einstellung der Primärpartikelgröße von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern.^[111] Dichte und Porosität der dreidimensionalen Struktur lassen sich über den Verdünnungsgrad der Reaktionslösung gezielt beeinflussen. Für extrem hohe Verdünnungen kann die Perkolationschwelle und damit die Ausbildung eines Gels verhindert werden.^[112] Stattdessen kommt es zu einem Ausfällen und Sedimentieren der Primärpartikel, wodurch die Herstellung amorpher Kohlenstoffpartikel möglich ist, wie sie auch in dieser Arbeit Verwendung finden. Nach dem Trockenschritt folgt die Pyrolyse des getrockneten Polymernetzwerks, welches bei Temperaturen von über 600 °C und unter Ausschluss von Sauerstoff vollständig in Kohlenstoff umgewandelt werden kann. Die entstandene Struktur besteht dabei aus Primärpartikeln, die sich aus gegeneinander verschobenen, graphitischen Mikrokristalliten und Mikroporen zusammensetzen. Ein entsprechendes Modell ist in Abbildung 15 dargestellt. Mittels thermischer Nachbehandlung kann das Gefüge und damit die Festigkeit, Leitfähigkeit und Porosität weiter angepasst werden.^[113]

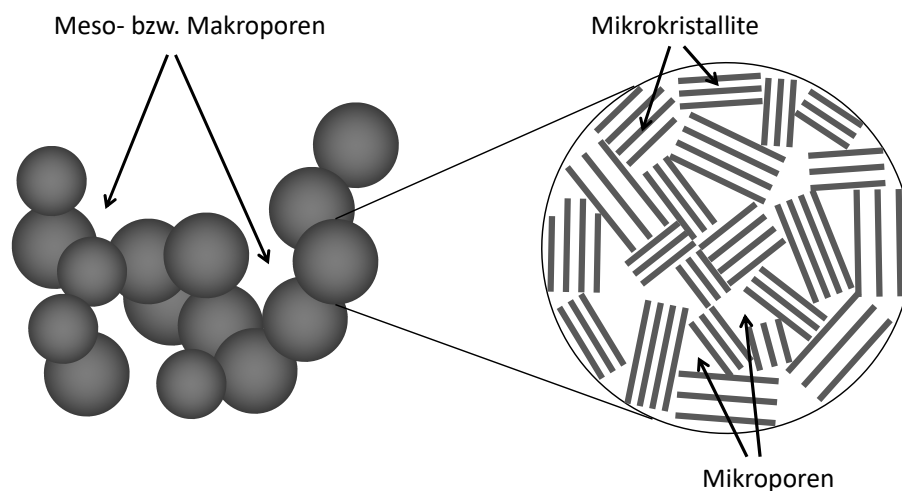


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Struktur amorpher Kohlenstoffe, welche über den Sol-Gel Prozess mittels Resorcin und Formaldehyd synthetisiert werden. Die Primärpartikel bestehen aus einzelnen Mikrokristalliten, welche durch Mikroporen voneinander getrennt sind. Einzelne Primärpartikel bilden ein zusammenhängendes makroskopisches Netzwerk aus mit zwischenliegenden Meso- und Makroporen. (angelehnt an ^[114])

3.3.2 ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Der Blick auf ein Pourbaix-Diagramm des elementaren Kohlenstoffs macht deutlich, dass dieser aus thermodynamischer Sicht in wässriger Lösung nur in einem sehr kleinen Potentialbereich von etwa 200 mV stabil ist. Außerhalb dieses Bereichs findet eine gasförmige Zersetzung in Methan (Reduktion) beziehungsweise CO_2 (Oxidation) statt.^[115,116] Allerdings sind diese Reaktionen unter Normalbedingung kinetisch stark gehemmt. Eine Reduktion von Kohlenstoffelektroden zu Methan in wässrigen Elektrolyten ist nicht bekannt. Stattdessen bildet das untere Limit des stabilen Potentialfensters die Zersetzung des Elektrolyten in molekularen Wasserstoff. Die hohe Überspannung sowohl für die Wasserstoffentwicklung (HER) als auch für die CO_2 -Bildung führt grundsätzlich zu einem sehr weiten Potentialfenster, in welchem Kohlenstoffelektroden in wässrigen Elektrolyten genutzt werden können.^[102,117]

In Abbildung 16 sind von Mahé *et al.* gemessene Strom-Spannungs-Zusammenhänge für bordotiertem Diamant (BDD), hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) und Graphit auf BDD in einmolarer Salpetersäure dargestellt.^[118] Es können drei Bereiche beobachtet werden: Eine kathodische Zersetzung unterhalb von -1,0 V vs. NHE, welche die HER impliziert, ein anodischer Zersetzungsbereich ab ca. 1,5 V vs. NHE aufgrund der CO_2 -Bildung, sowie ein weiter Potentialbereich dazwischen ohne nennenswerte

Reaktionen. Dabei gilt, dass die Überspannung der anodischen Oxidation mit steigender Kristallinität der Elektrode zunimmt.^[119] Eine sp^3 -Hybridisierung hemmt zudem die Zersetzungsprozesse stärker als eine sp^2 -Hybridisierung.^[118,120,121] Die Weite des Potentialfensters kann so von 2,5 V bei polykristallinem Graphit bis auf 4,0 V im Falle von hochreinem bordotiertem Diamanten reichen. Die Strom-Potential-Charakteristik von glasartigem Kohlenstoff ist dem von HOPG sehr ähnlich.^[102]

Veröffentlichungen zufolge ist die kathodische Wasserstoffentwicklung auf Kohlenstoff irreversibel. Beobachtet wird eine tafelförmige Strom-Spannungs-Charakteristik, welche auf eine reine Durchtrittsüberspannung schließen lässt.^[122] Die Austauschströme variieren dabei je nach Kohlenstoffart und Terminierung der Kohlenstoffoberfläche sehr stark. So zeigen Untersuchungen an glasartigem Kohlenstoff und HOPG-Elektroden mit unterschiedlicher Terminierung, dass die Aktivität der basalen Oberfläche um mehrere Größenordnungen geringer ist, als die der *edge*-Facette und des glasartigen Kohlenstoffs.^[123] Hinzu kommt, dass Oberflächenoxide und Verunreinigungen die Reaktionskinetik beeinflussen können.^[123] Darüber hinaus spielt neben der Adsorptionskinetik auch die elektronische Struktur eine wichtige Rolle.

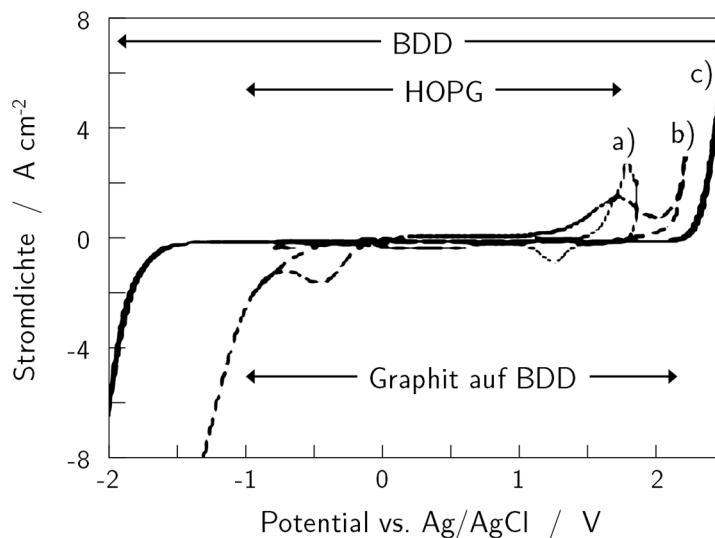


Abbildung 16: Zyklovoltammetrie an bor-dotiertem Diamant (BDD, c), hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG, a) und Graphit auf BDD (b) in einmolarer Salpetersäure bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 500 mVs^{-1} . (übernommen aus ^[118])

Die anodische Oxidation von Kohlenstoff erfolgt größtenteils an den Kanten und Defektstellen der Graphenebenen, sowie durch Interkalation zwischen die Graphenlagen.^[124] Letztere kann allerdings nur an hochgeordnetem Graphit beobachtet

werden. Für amorphe Kohlenstoffe spielt dies aufgrund ihrer geringen Kristallitgröße und dem hohen Defektanteil eine nur untergeordnete Rolle.^[125] Je nach pH-Wert des Elektrolyten entsteht bei der anodischen Behandlung im Falle einer sauren Lösung vorwiegend CO₂, für sehr hohe pH-Werte größer 11 hingegen molekularer Sauerstoff.^[126] Als Ursache werden zwei unterschiedliche Mechanismen zugrunde gelegt, welche im Falle des sauren Elektrolyten die vorgelagerte Adsorption von Sauerstoff beinhaltet, im basischen die des weniger aktiven Hydroxyd-Ions.^[127]

Die Elektrooxidation kann ebenfalls Graphitoxid auf der Kohlenstoffoberfläche generieren.^[128] Im Gegensatz zu reinem Graphitoxid ist es jedoch möglich das anodisch erzeugte Graphitoxid durch anschließende Reduktion wieder in Graphit umzuwandeln, wobei hierdurch eine Strukturveränderung stattfinden kann. Der Vergleich zwischen bordotiertem Diamant, HOPG und glasartigem Kohlenstoff zeigt zudem, dass amorpher Kohlenstoff im Gegensatz zu kristallinen Kohlenstoffen durch die anodische Oxidation aktiviert werden kann indem die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche und damit die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht wird.^[129] Da Defektstellen und sp²-Domänen in Diamantelektroden irreversibel zu CO₂ zersetzt werden, eignet sich eine anodische Vorbehandlung bei Diamantelektroden vor allem zur Reinigung der Elektrode.^[121,130]

Im Potentialbereich zwischen kathodischer HER und anodischer CO₂-Bildung findet größtenteils eine kapazitive Umladung der elektrochemischen Doppelschicht statt. Zudem kann bei geeigneter Vorbehandlung der Elektrode die elektrochemische Umsetzung von Oberflächenoxiden beobachtet werden. Hier kommt es vor allem zu Redoxreaktionen von Oberflächenchinonen.^[131,132] Da der Stromfluss durch die Doppelschichtladung sehr gering ist und Redoxprozesse von Oberflächengruppen durch geeignete Vorbehandlung minimiert werden können, eignet sich dieser Zwischenbereich sehr gut für Untersuchungen von elektrokatalytischen Aktivitäten diverser Reaktionen in der elektrochemischen Analytik.

Einen vollständigen Zusammenhang zwischen Kohlenstoffoberfläche und der elektrochemischen Aktivität herzustellen, ist äußerst schwierig. Diverse Lehrbücher und *Review*-Artikel haben sich dieser Aufgabe bereits angenommen, worunter das von Kinoshita wohl am umfassendsten ist.^[99] McCreery's Zusammenfassung liefert eine übersichtliche Darstellung bezüglich der Elektrochemie an Kohlenstoffelektroden, jedoch kann auch sie aufgrund der Komplexität nur zu einem kleinen Teil zur vollständigen Aufklärung beitragen.^[102] Das Zusammenspiel aus unterschiedlicher Kohlenstoffhybridisierung, einer schwer definierbaren Oberflächenchemie und der variierenden elektronischen Struktur der Elektrode, eröffnen einen Parameterraum mit vielen Unbekannten. Hinzukommen weitere Faktoren, wie die Porosität und Rauigkeit

der Elektrode, ihre elektrochemische Vorbehandlung und äußere Einflüsse wie die Temperatur und der verwendete Elektrolyt, welche das Vergleichen von Messungen mit Daten aus der Literatur erschweren. Aus diesem Grunde ist trotz einer Vielzahl an Veröffentlichungen ein Großteil der Fragen nach den entscheidenden Kohlenstoffparametern bezogen auf die elektrochemische Aktivität in Blei-Säure Batterien immer noch ungeklärt.

Im Nachfolgenden sollen die für diese Arbeit möglicherweise entscheidenden Einflussgrößen auf das elektrochemische Verhalten amorpher und polykristalliner Kohlenstoffe näher erläutert werden. Hierzu wird der aktuelle Kenntnisstand bezüglich des Einflusses der Oberflächenchemie und der elektronischen Struktur erörtert, sowie die Auswirkung der Morphologie der Kohlenstoffe auf ihre elektrochemische Aktivität.

OBERFLÄCHENCHEMIE

Wie sich bereits angedeutet hat, hat die Oberflächenchemie des Kohlenstoffs einen großen Einfluss auf seine elektrochemischen Eigenschaften. So hängt die elektrochemische Aktivität von graphitischen Kohlenstoffen direkt mit den strukturellen Eigenschaften und dem anisotropen Charakter der Kristallite zusammen. Dabei gilt grundsätzlich, dass die Anzahl an Kristallitkanten die elektrochemische Aktivität bestimmt. Der Graphit-Einkristall ist ein zunächst inertes Material. Die basalen Flächen parallel zu den Graphenebenen haben aufgrund des abgeschlossenen π -Elektronen-Systems und der daraus resultierenden geringen Oberflächenenergie von nur $0,11 \text{ J m}^{-2}$ eine sehr geringe Reaktivität.^[100] Sie besitzen eine schwache Polarität und lassen sich nur schlecht mit wässrigem Elektrolyt benetzen. Die Kantenflächen senkrecht zur Graphenschicht sind mit einer deutlich höheren Oberflächenenergie von etwa 5 J m^{-2} jedoch wesentlich reaktiver.^[100] Hier können sich nicht gesättigte Bindungorbitale befinden, an denen Chemisorption von Heteroatomen bevorzugt stattfinden kann. Abbildung 17 beinhaltet eine schematische Darstellung einer solchen Graphenebene mit Fokus auf mögliche Terminierungen deren Ränder. Nach aktuellem Wissensstand können sich vorwiegend oxidische Gruppen an der Oberfläche befinden, aufgrund des oftmals unausweichlichen Kontakts des Kohlenstoffs mit Luftsauerstoff. Zu den häufigsten zählen acide Funktionalitäten, wie Carboxygruppen oder Phenole, welche in der Lage sind Protonen abzugeben, und nicht acide Gruppen, wie beispielsweise Chinone oder Lactone.^[133,134] Außerdem besteht die Möglichkeit, dass hochreaktive ungesättigte Bindungen in Form von Carbenen zumindest kurzfristig vorliegen können.^[135,136]

All diese unterschiedlichen Oberflächenterminierungen haben zunächst Auswirkungen auf die Grenzflächenpotentiale des Materials, dessen Benetzbarkeit und Reaktivität.^[137] So ist die Adsorption auf basalen Flächen relativ gering aufgrund des Fehlens von Permanentdipolen, Oberflächenladungen und ungesättigten Bindungen. An den Kanten des Graphit oder an Defektstellen innerhalb der basalen Ebene ist hingegen eine deutlich höhere Adsorptionsfähigkeit beobachtbar.^[138,139] Hinzu kommt, dass Oberflächenoxide, welche vorwiegend an Defekten und Kanten sitzen, aufgrund ihres Dipolcharakters die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit Adsorbaten weiter fördern. Durch anodische Behandlung und der Generierung saurer Oberflächenoxide können Kohlenstoffoberflächen so einen hydrophilen Charakter ausbilden.^[130] Energetisch betrachtet, wird durch derartige Oberflächenterminierungen das Grenzflächenpotential verändert. Fabish *et al.* konnten durch Untersuchung unterschiedlich stark oxidiertes Ruß einen Zusammenhang zwischen Oberflächenoxiden und dem Oberflächenpotential des Kohlenstoffs nachweisen, welches zusammen mit dem chemischen Potential des *Bulk*-Materials ein Maß für die elektronische Austrittsarbeit des Materials ist. Vor allem Oberflächengruppen mit starkem Dipolcharakter, wie Carboxygruppen, können das Oberflächenpotential um mehrere 100 meV reduzieren.^[140–142] Eine vergleichsweise einfache Messung, welche diesen Zusammenhang ebenfalls darlegt ist die Messung des pH-Werts von Kohlenstoffen. Auch hier zeigt sich, dass der pH-Wert durch die Konzentration an sauren Oberflächengruppen bestimmt wird.^[141,142]

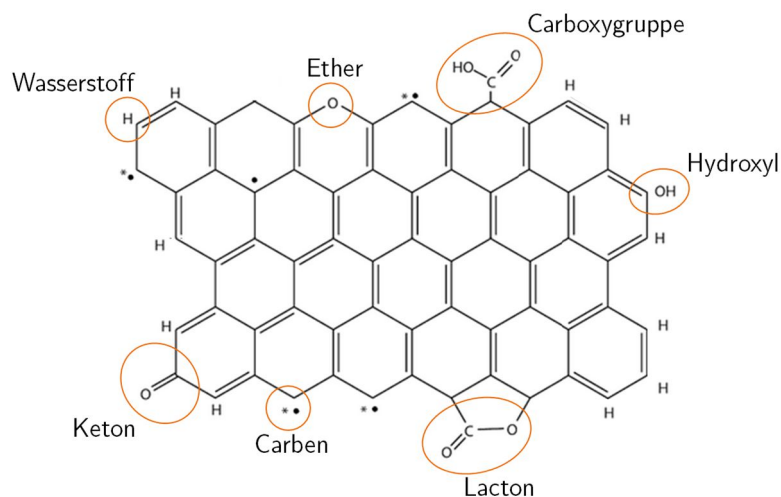


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie an einer Graphenebene. An den Kanten der basalen Fläche und an Defekten innerhalb der Ebene können ungesättigte Bindungen in Form von Carbenen oder eine Vielzahl an möglichen oxydischen Oberflächengruppen (Carboxygruppen, Hydroxyle, Lactone, Ketone usw.) existieren. (angelehnt an ^[136])

Der Einfluss der Oxide wirkt sich sowohl auf die Polarität und Adsorption von Molekülen und Ionen aus, als auch auf die elektrochemische Aktivität des Kohlenstoffs. Bei *inner-sphere*-Reaktionen, welche eine vorgelagerte Adsorption des Reaktionsteilnehmers an die Elektrode beinhalten, können deutliche Unterschiede festgestellt werden. Ein Beispiel ist die umfassend untersuchte Redoxreaktion von Hexacyanoferrat(II)/Hexacyanoferrat(III) an glasartigem Kohlenstoff, welche durch Oxidation verstärkt werden kann.^[143-145] Die entstehenden Oxide werden als Elektronentransfer-Mediator in Betracht gezogen, durch welche die Geschwindigkeitskonstanten und Austauschströme der Redoxreaktion um mehrere Größenordnungen erhöht werden können.^[144,146,147] Im Gegensatz dazu können *outer-sphere*-Reaktionen unabhängig vom Bedeckungsgrad an Oberflächenoxiden quasireversibel ablaufen, wie Studien an Diamantelektroden gezeigt haben.^[148,149]

Bezüglich der Doppelschichtkapazität bewirken Oberflächenoxide meist eine signifikante Zunahme an kapazitiven Strömen. Dies lässt sich nach aktuellem Kenntnisstand auf zwei Ursachen zurückführen. Zum einen wird durch vorhandene, polare Oberflächengruppen die Benetzung mit dem wässrigen Elektrolyten verbessert, wodurch eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bewirkt wird. Zum anderen können zusätzliche Pseudokapazitäten eingeführt werden,^[150,151] welche vor allem Anwendung in der Forschung und Entwicklung von Superkondensatoren finden.^[152,153]

ELEKTRONISCHE STRUKTUR

Die elektronische Struktur der Kohlenstoffelektrode ist neben der Oberflächenterminierung und dem Vorliegen von oxydischen Oberflächengruppen von zentraler Bedeutung für die elektrochemische Aktivität. In der Literatur wird dies oft vernachlässigt und dabei fälschlicherweise von ideal leitenden Elektroden ausgegangen. Für einen ungehindert ablaufenden Elektronentransfer muss auf Seite der Elektrode jedoch eine ausreichend hohe elektronische Zustandsdichte (DOS, engl. *density of states*) im entsprechenden Energieintervall vorliegen, sodass genügend Ladungsträger für den Redoxprozess zur Verfügung gestellt werden können.^[30] Im Gegensatz zu Metallen, für welche dies grundsätzlich zutrifft,^[154] ist die Ladungsträgerdichte in den meisten Kohlenstoffmaterialien um ein Vielfaches geringer. So besitzt sp^2 -hybridisierter Graphit als klassisches Halbmetall eine verschwindend kleine Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus.^[155,156] Messungen von Randin und Yeager haben gezeigt, dass hochgeordneter Graphit im Gegensatz zu glasartigem Kohlenstoff eine deutlich geringere Doppelschichtkapazität aufweist.^[131,157,158] Gerischer konnte durch Bandrechnungen belegen, dass dies unter anderem durch die niedrige Zustandsdichte am Fermi-niveau begründet werden kann.^[159] Bei Polarisierung kommt es zum Ausbilden einer

Raumladungszone an der Elektrodenoberfläche, welche einen ohmschen Spannungsabfall innerhalb der Elektrode bewirkt.^[160] Leitfähigkeit und Doppelschichtkapazität werden von der DOS bestimmt und sind deshalb potentialabhängig.^[161] Im Gegensatz dazu besitzt glasartiger Kohlenstoff aufgrund seiner amorphen Struktur eine Vielzahl von Defektzuständen, welche die DOS nahe des Fermi-niveaus zusätzlich erhöhen und zu einer verbesserten elektrochemischen Aktivität führen.^[102] Zu einem ähnlich Schluss kommen auch Kneten und McCreery, welche neben der unterschiedlichen Oberflächenterminierung zwischen HOPG und glasartigem Kohlenstoff vor allem die veränderte DOS als Grund für die signifikant unterschiedliche Kinetik aufführen.^[162]

Änderung der elektronischen Eigenschaften lassen sich ebenfalls durch anodische Behandlung des Kohlenstoffs erzielen. Wie von Rao *et al.* gezeigt werden konnte, führt eine Oxidierung von Kohlenstoffoberflächen zu einer Verschiebung der elektronischen Bandstruktur innerhalb der Elektrode.^[163] Wird die Oberfläche des Kohlenstoff oxidiert, so verringert sich die elektronische Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus und die ursprünglich leitende Graphitelektrode wird halbleitend wie das Graphitoxid.^[164] In der Folge können oberflächeninduzierte Bandverbiegungen auftreten, welche zu einer veränderten und deutlich geringeren elektrochemischen Aktivität führen.^[145,165,166] Gleiches wurde durch Verringerung des Dotiergrads auf bordotierten Diamantelektroden beobachtet.^[167] Auch hier wurde der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der Elektrodenoberfläche und der elektrochemischen Aktivität offensichtlich.

KOHLENSTOFFMORPHOLOGIE

Neben der Oberflächenchemie und der elektronischen Struktur des Kohlenstoffs spielt schließlich auch die physikalische Struktur des Kohlenstoffmaterials eine wichtige Rolle. So wurde mit Hinblick auf die praktische Anwendung von Kohlenstoffpulvern in Superkondensatoren eine Optimierung der elektrochemischen Aktivität durch gezielte Einstellung der Morphologie als entscheidendes Kriterium definiert. Faktoren wie die Partikelgröße, die Porenradienverteilung und die spezifische Oberfläche können signifikant Auswirkungen auf diese haben.

Wichtigster und gleichzeitig am meisten untersuchter Parameter ist die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs. Untersuchungen an hochporösen Kohlenstoffen zeigen, dass eine Erhöhung der Oberfläche direkt einhergeht mit der Erhöhung der elektrochemischen Aktivität.^[168-170] Dies gilt sowohl für die Elektrokatalyse von Redoxreaktionen, als auch für die spezifische Doppelschichtkapazität, wie Ergebnisse in Abbildung 18 darlegen. Es ist zunächst nicht verwunderlich, dass eine Erhöhung der Elektrodenoberfläche

grundsätzlich zu höheren Austauschströmen und einem Anstieg in der Doppelschichtkapazität führt. Allerdings zeigen die Messungen auch, dass es im Falle hochoberflächiger Aktivkohlen zu einer Sättigung der faradayschen und kapazitiven Ströme kommt.^[168–170] Für Redoxprozesse, wie die Sauerstoffreduktion, findet diese bereits bei etwa $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ statt, für die Kapazität der Doppelschicht teilweise erst für sehr hohe spezifische Kohlenstoffoberflächen von über $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Erklärung für diese Sättigung ist Bestandteil aktueller Forschung. Prinzipiell wird vermutet, dass durch die immer kleiner werdenden Porenradien, eine Zugänglichkeit der Ionen im Elektrolyten, sowie die vollständige Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht nicht mehr möglich ist. Zu bedenken ist auch, dass in extrem porösem Kohlenstoff die Porenwände dünner werden können als die Raumladungszone des Bulk-Materials. Die Folge sind eine Abnahme der Leitfähigkeit des Kohlenstoffgerüsts und eine verringerte elektronische Doppelschichtladung ausgelöst durch die reduzierte Ladungsträgerdichte innerhalb der Elektrode.^[151,168,171]

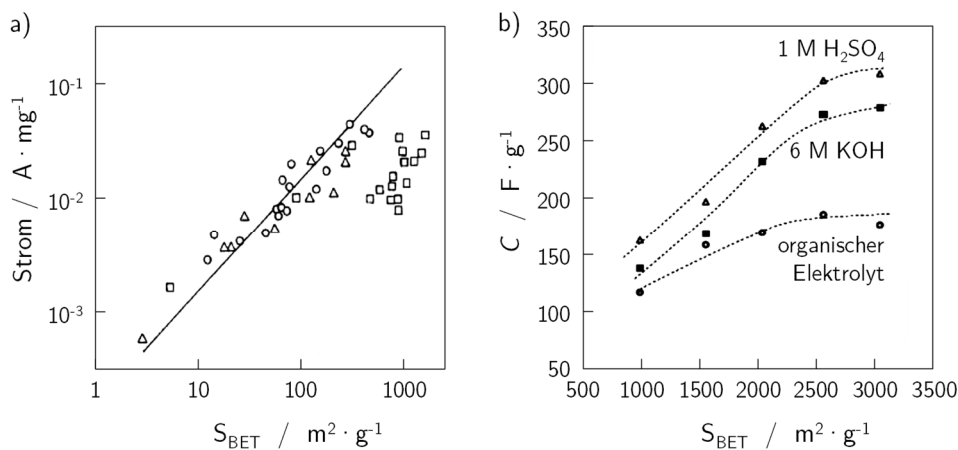


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen spezifischer Oberfläche und elektrochemischer Aktivität. Links: Aktivität von Redoxprozessen am Beispiel der Sauerstoffreduktion an Ruß (○), Graphit (Δ) und Aktivkohle (□) in 6 N KOH. Rechts: Spezifische Doppelschichtkapazität von Aktivkohlen in verschiedenen Elektrolyten. (Entnommen aus ^[169] und ^[170])

So kommt eine Vielzahl bisheriger Veröffentlichungen zu dem Schluss, dass sich die elektrolytische Doppelschicht in Mikroporen von der in Mesoporen und Makroporen unterscheidet.⁵ Shi schlägt aus diesem Grunde eine Aufteilung der spezifischen

⁵ Nach IUPAC-Empfehlung haben Mikroporen Porenradien von weniger als 2 nm, Mesoporen zwischen 2 nm und 50 nm und Makroporen Porenradien größer als 50 nm.^[172]

Doppelschicht in zwei Beiträge vor, einen bezogen auf die Mikroporenoberfläche und eine auf die der Meso- und Makroporen, welcher er als externe Oberfläche bezeichnet.^[173] Beide Anteile können dabei eine vollkommen unterschiedliche spezifische Kapazität besitzen.

Neue Untersuchungen gehen noch einen Schritt weiter. So wird beobachtet dass Ultramikroporen unter 1 nm einen besonders hohen Anteil an spezifischer Doppelschichtkapazität bereitstellen können und deshalb ebenfalls getrennt betrachtet werden sollten.^[174,175] Hier wird davon ausgegangen, dass die Ionen ihre Solvathülle abstreifen können, um in die Poren zu gelangen, wodurch sich eine erhöhte spezifische Kapazität ergibt.^[170,175] Centeno und Stoeckli weisen allerdings darauf hin, dass eine Unterschätzung der Mikroporenoberfläche mittels der BET-Modellierung ebenso ein Grund für die Anomalie der Ultramikroporen sein kann.^[176,177]

Schließlich kann die Partikelgröße sphärischer Kohlenstoffpartikel oder genauer gesagt deren Krümmung die Doppelschichtkapazität entscheidend beeinflussen. Messungen an Nanokohlenstoff mit Partikelradien zwischen 0,3 nm und 1,2 nm zeigen einen Anstieg der flächenspezifischen Doppelschichtkapazität. Hintergrund dieses sogenannten Krümmungseffekts (engl. *Curvature-Effect*) ist eine erhöhte Ionenanzahl pro Oberflächenelement bei sehr kleinen Partikelradien.^[178]

KAPITEL 4

ELEKTROCHEMISCHE AKTIVITÄT VON GLASARTIGEM KOHLENSTOFF

Um die Auswirkung von Kohlenstoffadditiven auf die elektrochemischen Eigenschaften von Blei-Kohlenstoff Elektroden in Kapitel 5 zu analysieren, ist es zunächst erforderlich die Elektrochemie des reinen Kohlenstoffs in verdünnter Schwefelsäure zu verstehen. Wie im Grundlagenteil in Abschnitt 3.3.2 erklärt ist, wurde bereits Mitte des letzten Jahrhunderts damit begonnen, Kohlenstoffoberflächen auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Allerdings lag der Fokus hierbei vorwiegend auf der Analyse der anodischen Seite, zu welcher unter anderem die Bildung von Oberflächenoxiden und molekularem Sauerstoff zählen. Der kathodische Bereich, in dem die Wasserstoffentwicklung stattfindet, wurde bislang kaum diskutiert, ist aber für die Anwendung von Kohlenstoffadditiven in negativen Elektroden entscheidend.

In diesem Kapitel wird mithilfe der rotierenden Scheibenelektrode die elektrochemische Aktivität von reinem Kohlenstoff genauer untersucht. Als Elektrodenmaterial dient glasartiger Kohlenstoff, welcher aufgrund seiner Stabilität, Härte und hohen Leitfähigkeit ein ideales Referenzmaterial darstellt. Durch Polieren und Abspülen der Elektrodenoberfläche vor jeder Messung können parasitäre Effekte und Verunreinigungen weitestgehend ausgeschlossen werden und gleichzeitig eine hohe Reproduzierbarkeit sichergestellt werden. Die Zuordnung der elektrochemisch ablaufenden Prozesse geschieht schrittweise. Zunächst werden durch Variation der elektrochemischen Messparameter, wie die Änderung des positiven Umkehrpotentials, der Geschwindigkeit des Potentialvorschubs und der Grenzströme die jeweiligen Strom-Spannungs-Charakteristiken aufgenommen und diskutiert. Um festzustellen, welche Stromwellen eine Zersetzung des Elektrolyt oder der Elektrode in volatile Produkte bedeuten, werden

freiwerdende Gase im nächsten Schritt in Echtzeit mithilfe einer in-situ Massenspektroskopie analysiert. Schließlich wird der Einfluss einer elektrochemischen Oxidation auf die elektrochemische Aktivität des Kohlenstoffs untersucht. In Summe sollen diese Messungen es erlauben, ein möglichst vollständiges Bild der elektrochemischen Aktivität von Kohlenstoff in verdünnter Schwefelsäure zu generieren, insbesondere in Hinblick auf die Potentiallage in negativen Bleielektroden und die dort stattfindende Wasserstoffentwicklung.⁶

4.1 EVALUIERUNG DER MESSMETHODIK

4.1.1 MESSUNG MITTELS ROTIERENDER SCHEIBENELEKTRODE

Für die elektrochemische Charakterisierung reiner Kohlenstoffpulver in wässriger Lösung existieren nur wenige aussagefähige Methoden. Darunter fallen *Carbon-Paste*-Elektroden und gedruckte Kohlenstoffelektroden, welche stets einen hohen Anteil an Bindermaterial benötigen.^[102] Eine Herausforderung stellt hingegen die Untersuchung reiner, poröser Kohlenstoffpulver dar, welche möglichst ohne Einwirkung von Bindermaterialien analysiert werden sollen. Hinzu kommt, dass für den Anwendungszweck in Bleibatterien, auch die Zersetzung des wässrigen Elektrolyten zu Wasserstoff eine Rolle spielt. Der Messaufbau muss es demnach erlauben, zum einen das reine Pulver möglichst unverändert zu untersuchen und zum anderen eine Beeinträchtigung der Messung durch Gasbildung zu umgehen. Hierfür ist gegenwärtig keine klar definierte und evaluierte Analyseverfahren bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb zunächst unterschiedliche Herangehensweisen erprobt, welche unterschiedlich zufriedenstellende Resultate lieferten. So wurden *Carbon-Paste*-Elektroden getestet, in welchen das Kohlenstoffpulver in wässriger Dispersion mit 20 Gew.-% PTFE-Binder vermischt und aus der resultierenden Knetmasse eine Elektrode hergestellt wurde. Sowohl der hohe Einfluss des Binders auf die Reproduzierbarkeit der Messung, als auch das *Trapping* von Gasblasen innerhalb der Elektrode ließen keine aussagefähige Analyse zu. Um das Binderproblem zu umgehen, wurden daher poröse, monolithische Elektroden aus nasschemischer Synthese untersucht, welche aus einem dreidimensionalen, porösen Kohlenstoffnetzwerk bestehen, das während der Pyrolyse

⁶ Die Messungen von Kapitel 4.1 sind im Rahmen der Masterarbeit von Heinrich Leicht durchgeführt worden (Universität Würzburg 2017), Teile der Messungen aus Kapitel 4.2 sind im Rahmen der Masterarbeit von Matthias Rumpel entstanden (Universität Würzburg, 2016)

entsteht. Wie die Messung an etwa 1 mm starken Elektrodenplättchen allerdings zeigte, war die poröse Struktur ein signifikantes Hindernis für den Abtransport von Reaktionsgasen, wie H_2 . Somit musste auch diese Herangehensweise verworfen werden. Nach weiteren Recherchen wurde eine Methode aus der Entwicklung von Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen adaptiert, welche sich als zielführend für die vorliegende Arbeit erwiesen hat. Es handelt sich hierbei um die Messung mittels rotierender Scheibenelektrode, auf die das Kohlenstoffpulver per Tropfbeschichtung aufgebracht wird. Der Messaufbau ist Abbildung 19 schematisch dargestellt.

Die Messzelle umfasst einen doppelwandigen Glaskolben, in dem die Elektroden, sowie Gaszu- und -abführung über gasdichte Einlässe angebracht sind. Das Innere des Reaktionsgefäßes ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, welche vor und während der Messung stets mittels Inertgas gespült wird (100 l h^{-1}). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass kein Sauerstoff im Elektrolyt gelöst ist, der an der Arbeitselektrode abreagieren kann. Ein zusätzlicher Gasauslass dient zur Vermessung der freiwerdenden Reaktionsgase mittels Massenspektroskopie. Über den Temperiermantel und den daran angeschlossenen Thermostaten kann die Zelle auf eine konstante Arbeitstemperatur zwischen 0°C und 40°C temperiert werden. Die Genauigkeit der Temperierung wird mittels Thermometer im Elektrolytinneren bestimmt und liegt unter $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

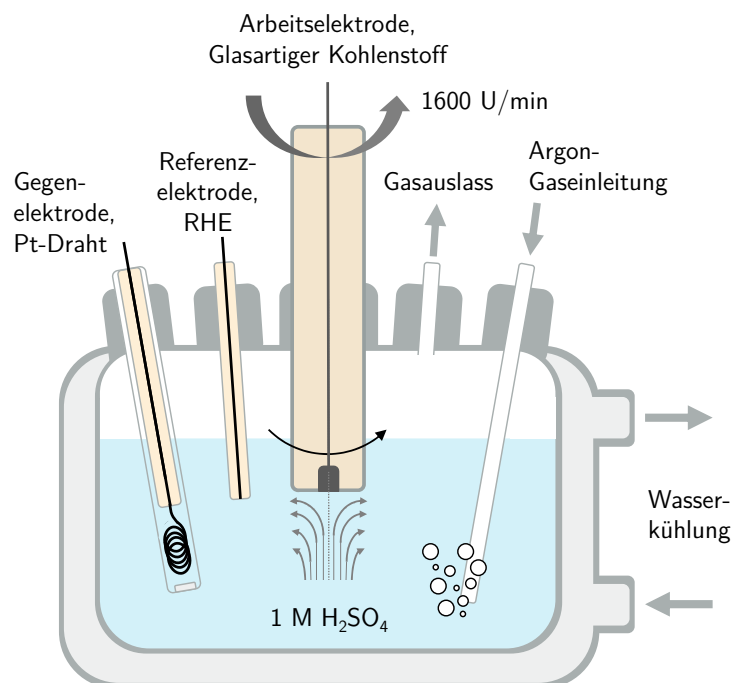


Abbildung 19: Messaufbau der rotierenden Scheibenelektrode.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt mittels Drei-Elektroden-Aufbau, bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode. Als Gegenelektrode wird ein gewickelter Platindraht verwendet, welcher sich, durch eine Fritte getrennt, in einem separaten Elektrolytreservoir befindet. Auf diese Weise wird weitestgehend ausgeschlossen, dass Sauerstoff, welcher am Platin entsteht, zur Arbeitselektrode oder zum Massenspektrometer gelangt. Als Referenzelektrode dient eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE), welche direkt in den Elektrolyten taucht. Der Vorteil dieser Bezugslektrode ist zum einen, dass keine Verunreinigung des Elektrolyten durch Fremdionen entsteht und zum anderen, dass ihr Potential sich entsprechend des Potentials an der Arbeitselektrode mit dem pH-Wert des Elektrolyten ändert, wodurch die gemessene Potentialdifferenz beider Elektroden pH-unabhängig wird.

Die Arbeitselektrode besteht aus glasartigem Kohlenstoff, welcher von einem Teflonmantel umgeben ist. Die Elektrodenoberfläche ist dabei kreisrund und hat einen Durchmesser von 5 mm, wodurch sich eine geometrische Oberfläche von 19,6 mm² ergibt. Zur Untersuchung von Kohlenstoffpulver wird das Pulver mittels Tropfbeschichtung aus einer wässrigen Dispersion auf den Glaskohlenstoff aufgebracht. Die Arbeitselektrode rotiert während der Messung mit einer Geschwindigkeit von 1600 min⁻¹ um die eigene Achse. Dies ermöglicht einen stetigen Abtransport der entstehenden Reaktionsgase und ist für eine gute Reproduzierbarkeit von Langzeitmessungen essentiell.

4.1.2 EMPFINDLICHKEIT DES MESSSYSTEMS

VARIATION DER SCHWEFELSAUREKONZENTRATION

Der Konzentrationsbereich der Schwefelsäure in einer herkömmlichen Blei-Säure Batterie variiert je Ladezustand zwischen 1 mol l⁻¹ und 6 mol l⁻¹. In diesem Bereich liegen die H₂SO₄-Moleküle größtenteils einfach deprotoniert vor. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erläutert, hat die Konzentration der H₃O⁺-Ionen einen direkten Einfluss auf die Gleichgewichtspotentiale der Reaktionen, an welchen Protonen beteiligt sind, und auf die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten. So hat verdünnte Schwefelsäure einer Konzentration von etwa 30 % ihre höchste Leitfähigkeit von über 82 S m⁻¹ bei Raumtemperatur.^[179]

Für die Messungen mittels rotierender Scheibenelektrode wird deswegen zunächst der Einfluss der Säurekonzentration auf die elektrochemische Antwort einer Platinelektrode und einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff analysiert. Gleichzeitig lässt dies auch eine Aussage zur Genauigkeit der Messung bei leicht schwankenden

Elektrolytkonzentrationen zu, wie sie durch Verdunstung oder Wasserzersetzung entstehen können.

In Abbildung 20a sind Zyklovoltammogramme einer multikristallinen Platinelektrode im Potentialfenster zwischen der Wasserstoffentwicklung bei 0 V vs. RHE und dem Beginn der Sauerstoffherzeugung bei etwa 1,6 V vs. RHE aufgetragen. Eine Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} wurde gewählt, um die Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff sichtbar zu machen. Durch einen Vergleich mit der Literatur lassen sich alle Stromwellen zuweisen.^[17] Im Bereich zwischen 0 V vs. RHE und 0,3 V vs. RHE befinden sich die Ad- und Desorption von H^+ -Ionen im Falle kathodischer beziehungsweise anodischer Ströme (Wasserstoffbereich). Die einzelnen Stromwellen können dabei unterschiedlichen Kristallebenen zugeordnet werden. Im Potentialbereich zwischen 0,8 V vs. RHE und 1,1 V vs. RHE existieren zwei anodische Stromwellen aufgrund der Bildung von Pt-OH und Pt-O Deckschichten (Sauerstoffbereich). Die Reduktion dieser erfolgt im anschließenden kathodischen Rücklauf bei etwa 0,7 V vs. RHE. Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt zu einer leichten Reduzierung der Stromwellen bei den Chemisorptionsprozessen. Eine Verschiebung der Stromwellen und insbesondere der Wasserstoffentwicklung ist hingegen nicht zu beobachten. Dies ist aufgrund der Verwendung der reversiblen Wasserstoffelektrode als Bezugssystem erwartungsgemäß.

In Abbildung 20b sind analog vergleichende Zyklovoltammogramme einer glasartigen Kohlenstoffelektrode in unterschiedlich verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Im Gegensatz zur Messung an der Platinelektrode hat der Kohlenstoff ein deutlich größeres Potentialfenster, in welchem der Elektrolyt stabil ist. Wird der Spannungsbereich vollständig abgefahren, wird das *Onset*-Potential der Wasserstoffentwicklung erst bei etwa -1,8 V vs. RHE beobachtet, das der anodischen Zersetzung bei 2,2 V vs. RHE.⁷ Ein Vergleich mit den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Zyklovoltammogrammen an Kohlenstoffelektroden aus Abbildung 16 zeigt, dass das hier beobachtete Potentialfenster deutlich größer ist als von glasartigem Kohlenstoff und eher dem von hochreinem Diamantelektroden entspricht. Die anodische Zersetzung zeigt kein verändertes *Onset*-Potential für unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen, wohingegen die Potentiallage der Wasserstoffentwicklung zwischen den einzelnen Messungen variiert. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Schwefelsäurekonzentration und dem *Onset*-Potential ist nicht bestimmbar. Die Hypothese eines mehrstufigen Mechanismus kann hierbei einen

⁷ Das *Onset*-Potential bezeichnet das Elektrodenpotential, ab welchem ein signifikanter Stromfluss einer elektrochemischen Reaktion gemessen wird.

Erklärungsansatz liefern. So könnte eine der Teilreaktionen durch eine steigende Protonenkonzentration im Elektrolyten beschleunigt werden, wohingegen die andere Reaktion gehemmt wird. Wie im Lauf der nächsten Kapitel noch deutlich wird, ist die Wasserstoffentwicklung auf Kohlenstoffoberflächen durch weitere Prozesse, wie der vorangegangenen Oxidation der Oberfläche, beeinflusst. Der Einfluss der Säurekonzentration auf die Höhe der Stromwellen im Sauerstoffbereich lässt darauf schließen, dass im Gegensatz zur Platinelektrode eine konzentrationsabhängige Chemisorption von Sauerstoff auf Kohlenstoffoberflächen beobachtet werden kann. Die Stromwellen a_1 bis a_3 wachsen mit geringerer Säuredichte an. Diese pH-Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität auf glasartigem Kohlenstoff weist auf die Anwesenheit funktioneller Oberflächengruppen, wie Carboxygruppen, hin.^[180] Im Bereich negativer Potentiale ergeben sich weitere Unterschiede, speziell für hohe Schwefelsäurekonzentrationen. So ist zu beobachten, dass zum einen die kathodische Stromwelle c_1 bei $-0,2\text{ V}$ neben der Veränderung der Peakstromdichte auch eine Verschiebung der Potentiallage erfährt. Zum anderen existiert mit c_2 ein zusätzlicher Reduktionsprozess, welcher der Wasserstoffentwicklung vorgelagert ist. An dieser Stelle sind für eine umfassende Aufklärung weitere Untersuchungen notwendig. Eine detaillierte Diskussion wird am Ende des Kapitels in Abschnitt 4.5 geführt, unter Berücksichtigung der bis dahin beschriebenen Ergebnisse.

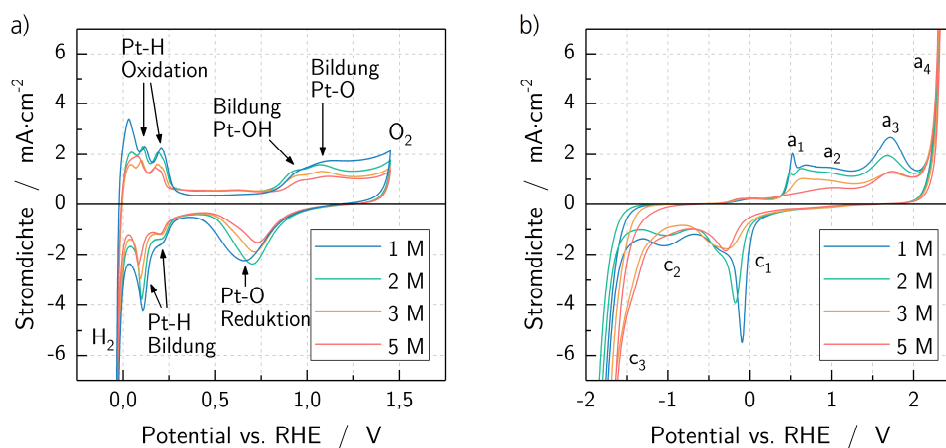


Abbildung 20: Zyklovoltammogramme einer Platinelektrode (a) und einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff (b) in verdünnter Schwefelsäure bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen. Die Messung erfolgte bei 25 °C unter Argonspülung bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

Bezugnehmend auf die oben genannten Beobachtungen, wird für sämtliche Messungen an Kohlenstoffelektroden in verdünnter Schwefelsäure eine Elektrolytkonzentration von 1 mol l^{-1} gewählt. Diese erlaubt es die Chemisorptionsprozesse klar erkennbar zu machen.

Zudem ist ein leichter Vergleich mit der Literatur möglich, in welcher die einmolare Schwefelsäure als Standardelektrolyt sehr häufig Verwendung findet.

VARIATION DER TEMPERATUR

Grundsätzlich spielt die Temperatur bei elektrochemischen Prozessen eine große Rolle. So wird der Massentransport über die temperaturabhängige Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen und deren Löslichkeit beeinflusst und die Reaktionskinetik über den Arrhenius-Zusammenhang bestimmt. Wie in Abschnitt 3.1.1 des Grundlagentheils beschrieben, verschiebt sich zudem das Gleichgewichtspotential einer Redoxreaktion mit der Temperatur. Um zu vermeiden, dass durch äußere Temperatureinflüsse die Halbzellen-Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode verfälscht werden, soll deshalb der Einfluss der Temperatur auf die elektrochemische Antwort überprüft werden.

In Abbildung 21 sind aus diesem Grund Zykelvoltammogramme einer Platinelektrode (a) und einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff (b) in einmolarer Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Eine Veränderung der Temperatur um $\pm 10^\circ\text{C}$ hat keinen signifikanten Einfluss auf die Strom-Potential-Charakteristik der Platinelektrode. Durch Verwendung der reversiblen Wasserstoffelektrode wird die Verschiebung der Gleichgewichtspotentiale nicht sichtbar. Die Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff bleibt zudem konstant. Der glasartige Kohlenstoff weist hingegen eine deutliche Veränderung der Stromwellen auf, welche vor allem im Sauerstoffbereich oberhalb von $-0,5\text{ V vs. RHE}$ einen direkten Zusammenhang zur Temperaturveränderung haben. Die mit zunehmender Temperatur schmaler werdenden Stromwellen (a_1 , a_4 und c_1) sprechen für eine Zunahme der Reversibilität der Reaktionen. Zudem wird Reaktion a_3 durch die Temperaturerhöhung verstärkt, da die Peakstromdichte ansteigt. Eine mögliche Erklärung ist die erhöhte Korrosion der Elektrode bei erhöhter Temperatur und Potentialen über 2 V vs. RHE . Hierdurch wird die Elektrodenoberfläche aufgeraut und vergrößert. Die Wasserstoffentwicklung (HER) bei Potentialen unterhalb $-1,5\text{ V vs. RHE}$ lässt keinen Trend zwischen Temperatur und *Onset*-Potential erkennen. Im Gegensatz zur Sauerstoffentwicklung weist die Messung bei 5°C die höchste Aktivität auf.

Wie bereits bei der Variation der Elektrolytkonzentration machen die Untersuchungen bei unterschiedlicher Temperatur deutlich, dass die HER auf Kohlenstoffoberflächen äußerst sensibel und schwierig zu vermessen ist. Es ist davon auszugehen, dass mehrere Prozesse überlagert sind, welche jeweils unterschiedlich auf die Temperatur reagieren. Hierzu zählt neben dem kinetisch limitierten Elektronendurchtritt vor allem die

vorgelagerte Adsorption der Wasserstoff-Ionen, welche ebenfalls temperaturabhängig ist.^[181] Hinzu kommt, dass eine parallele Reduktion von Oberflächengruppen möglich ist.

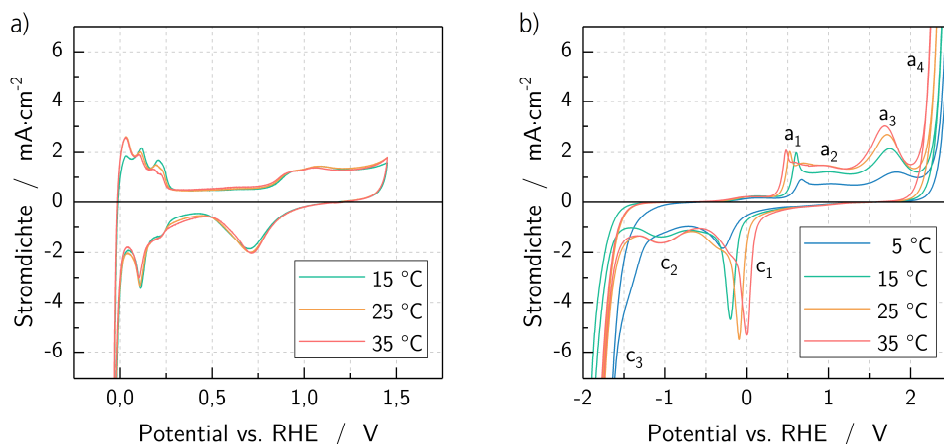


Abbildung 21: Zyklovoltammogramme einer Platinelektrode (a) und einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff (b) in einmolarer Schwefelsäure bei unterschiedlichen Elektrolytttemperaturen.

All dies erschwert die Reproduzierbarkeit einer Charakterisierung der HER. Aus diesem Grund werden vergleichende Messungen stets bei derselben Temperatur durchgeführt.

4.2 ANALYSE DER ELEKTROCHEMISCHEN REAKTIONEN

4.2.1 VARIATION DES POSITIVEN UMKEHRPOTENTIALS

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 lassen bereits erkennen, dass die elektrochemische Aktivität von Kohlenstoff im reduzierenden Potentialbereich merklich durch die vorgelagerte Zyklisierung im oxidierenden Potentialbereich beeinflusst ist. Dieses Phänomen wird im Folgenden mit Hilfe der Zyklovoltammetrie systematisch untersucht. Bei gleichbleibender Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und fester negativer Umkehrstromdichte von -15 mA cm^{-2} , wird das positive Umkehrpotential schrittweise reduziert, sodass stets eine weitere anodische Stromwelle abgeschnitten wird. Abbildung 22a beinhaltet den Strom-Spannungs-Zusammenhang bei einem positiven Umkehrpotential von $2,2 \text{ V vs. RHE}$, an welchem bereits das stabile Potentialfenster des Systems überschritten ist. In diesem Fall werden insgesamt vier anodische (a_{1-4}) sowie drei kathodische (c_1 bis c_3) Stromwellen beobachtet. Die Zersetzungsreaktionen am Rande des Potentialfensters a_4 und c_3 ($-1,9 \text{ V}$) bleiben über die Messdauer konstant. Ein Vergleich mit der Literatur weist der Reaktion a_4 die Zersetzung des Kohlenstoffs und die Bildung von CO_2 zu.^[126] Die weiteren Stromwellen a_1 ($0,5 \text{ V}$) bis a_3 ($1,6 \text{ V}$) und c_1 ($-0,3 \text{ V}$) nehmen mit jedem Zyklus zu und nähern sich einem quasistationären Endzustand an.

Besonders hervorzuheben ist die Stromwelle c_2 bei $-1,0\text{ V}$, welche in den ersten Zyklen aufgrund der sehr hohen Stromdichte das negative Grenzpotential des CVs bestimmt, im Folgenden aber durch weitere Zyklisierung deutlich abnimmt, so dass die Stromwelle c_3 gemessen werden kann.

Wird nun, wie in Abbildung 22b dargestellt, bereits vor Erreichen der anodischen Zersetzung der Potentialvorschub bei $2,0\text{ V vs. RHE}$ umgekehrt, ändert sich die Strom-Spannungs-Charakteristik signifikant. Die anodischen Stromwellen a_1 und a_2 werden nicht detektiert, der Strombeitrag von a_3 nimmt im Gegensatz zur Messung bis $2,2\text{ V vs. RHE}$ Umkehrpotential ab und verschwindet nach 20 Zyklen nahezu vollständig. Gleiches gilt für die kathodische Stromwelle c_1 , welche offenbar in direktem Zusammenhang mit a_3 steht. c_2 und c_3 verhalten sich hingegen analog zur ersten Messung. Die deutlichste Veränderung im Strom-Spannungs-Zusammenhang ist die kathodische Stromwelle c_4 , welche erst durch Zyklisierung entsteht, dann aber sehr schnell anwächst und keine anodische Gegenreaktion bewirkt. Es handelt sich um eine irreversible Reaktion unbekannter Herkunft.

Das Zyklovoltammogramm bei Umkehren des positiven Potentials bei $1,0\text{ V vs. RHE}$, also bereits vor Erreichen von a_3 , ist in Abbildung 22c dargestellt. Es zeigt sich ein reproduzierbarer Verlauf über alle 20 Zyklen hinweg. Der kathodische Zersetzungsbeitrag c_3 wird nicht erreicht, da der Beitrag von c_2 nicht über die Zeitdauer und Zyklisierung abnimmt. Zudem bleibt ein pseudokapazitiver Bereich zwischen $-1,0\text{ V vs. RHE}$ und $1,0\text{ V vs. RHE}$ bestehen. Eine weitere Verkleinerung des Potentialbereichs hin zu ausschließlich negativen Potentialen (oberes Umkehrpotential bei $0,2\text{ V vs. RHE}$) in Abbildung 22d lässt den pseudokapazitiven Doppelschichtbereich nicht weiter auftreten, welcher offensichtlich durch a_2 hervorgerufen wird. Übrig bleibt der exponentiell ansteigende kathodische Ast c_2 , dessen *Onset*-Potential sich innerhalb der ersten 20 Zyklen um etwa 180 mV zu positiveren Werten hin verschiebt. Es ist anzunehmen, dass die dauerhaft geringen Potentiale und die daraus resultierenden permanenten Reduktionsströme zu einer Aktivierung der Reaktion führen.

Zusammenfassend können folgende Zuordnung abgeleitet werden: Die anodische Oxidation a_4 ist unabhängig von der elektrochemischen Vorgeschichte der Elektrode. Ein Vergleich mit der Literatur legt nahe, dass es sich hierbei um die Oxidation des Kohlenstoffs handelt, womit eine Zersetzung der Elektrode einhergeht. Weiterhin lässt sich aus bisherigen Veröffentlichungen ableiten, dass mindestens eine der beiden irreversiblen, kathodischen Stromwellen c_2 und c_3 die Zersetzung des Elektrolyten beziehungsweise die Reduzierung von Protonen zu Wasserstoff auf glasartigem Kohlenstoff darstellen, auch wenn es keine vergleichbare Messung gibt, welche beide

Stromwellen einschließt. So wird der *Onset*-Potential der HER entweder bei etwa -1 V vs. RHE beobachtet oder bei -2 V vs. RHE.^[119,122,167,182] Je nach Oxidation der Elektrode stellen diese Reaktionen den negativen Rand des stabilen Elektrolytfensters dar.

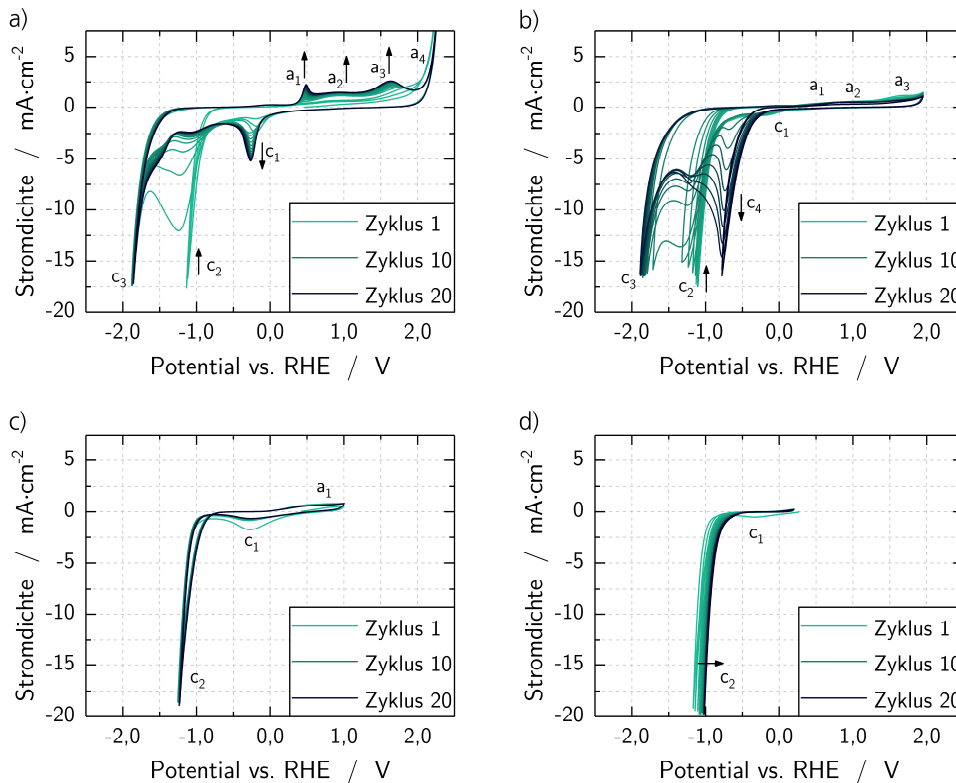


Abbildung 22: Zykelvoltammogramme an einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff in einmolarer Schwefelsäure bei unterschiedlichen positiven Umkehrpotentialen und einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹. Dargestellt sind jeweils die ersten 20 Zyklen für ein positives Umkehrpotential von 2,2 V (a), 1,95 V (b), 1,0 V (c) und 0,2 V (d) vs. RHE. Die kathodischen und anodischen Stromwellen sind nummeriert, die Pfeile geben deren Entwicklung bei zunehmender Zykelzahl an.

Die Feststellung, ob es sich bei beiden Stromwellen um eine Wasserstoffentwicklung handelt, kann letztlich erst durch eine Analyse der freiwerdenden Gase sichergestellt werden. Auffällig ist, dass c₃ nur dann beobachtet wird, wenn c₂ ausreichend gehemmt ist. Diese Hemmung von c₂ wird offensichtlich durch Oxidation beziehungsweise Zersetzung der Elektrodenoberfläche (a₄) erreicht. Denkbar ist in diesem Zusammenhang eine Bedeckung oder Änderung der Oberfläche mit einer nicht näher bestimmbar, reduzierten Spezies durch die Stromwelle c₄. Die maximale Stromdichte des Reduktionsprozesses c₁ korreliert mit der der Oxidationsprozesse a₁, a₂ und a₃, weshalb

hierbei von einem zusammenhängenden Redoxprozess ausgegangen werden kann. Naheliegender ist hier die Chemisorption von Sauerstoff an der Kohlenstoffoberfläche (a_1 und a_2), das heißt der Bildung einer Sauerstoffdeckschicht, ähnlich dem Verhalten auf Platinelektroden und die anschließende Bildung/Oxidation (a_3) und Reduktion (c_1) von Oberflächenoxiden an den graphitischen Kanten des Kohlenstoffs.^[121,183] Entstehen keine neuen Kanten durch Zersetzung der Elektrode in a_4 , sind deshalb keine zunehmenden Redoxprozesse beobachtbar.

4.2.2 VARIATION DER GESCHWINDIGKEIT DER POTENTIALÄNDERUNG

Um die ablaufenden Reaktionen weiter zu untersuchen, sollen durch eine Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit, im folgenden Vorschubgeschwindigkeit genannt, unter anderem kapazitive von faradayschen Prozessen unterschieden werden. In Abbildung 23 ist dazu der volle Spannungsbereich aus Abbildung 22a für drei Vorschubgeschwindigkeiten 100 mV s^{-1} (a), 30 mV s^{-1} (b) und 5 mV s^{-1} (c) dargestellt. Hinzu kommt in Abbildung 23d ein Vergleich der 20. Zyklen der jeweiligen Messungen. Die bei geringeren Vorschubgeschwindigkeiten insgesamt längere Verweildauer in einem bestimmten Potentialbereich führt allerdings zu zusätzlichen Effekten. So bewirken geringere Vorschubgeschwindigkeiten einen erhöhten Ladungsumsatz sowohl durch a_4 , als auch durch c_2 . Hierdurch wird das quasistationäre Gleichgewicht zwischen frischer und alter Kohlenstoffoberfläche verschoben, wodurch die Hemmung von c_2 beeinflusst wird. Dies führt dazu, dass im Falle von 30 mV s^{-1} der Abbau der c_2 Reaktion deutlich langsamer stattfindet als bei 100 mV s^{-1} und geht soweit, dass im Fall von 5 mV s^{-1} das c_3 -Potential, bis auf eine Ausnahme im neunten Zyklus, nicht erreicht wird. Die längere Oxidation im Prozess a_4 bei langsamerer Vorschubgeschwindigkeit führt ebenfalls zu einer Verstärkung von a_3 . Zudem kann bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit ein Aufspalten der c_1 Stromwelle in zwei nah beieinander liegende Reaktionen beobachtet werden: $c_{1,a}$ bei etwa $-0,2 \text{ V vs. RHE}$ und $c_{1,b}$ bei etwa $0,0 \text{ V vs. RHE}$. Die Stromwelle $c_{1,b}$ wächst dabei analog zu a_3 mit jedem Zyklus an und zeichnet sich durch eine sehr hohe Kinetik aus.

Durch das Reduzieren der Vorschubgeschwindigkeit wird ersichtlich, dass die Stromwellen a_1 , a_2 in direktem Zusammenhang mit der kathodischen Reaktion $c_{1,a}$ stehen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit stellen diese Reaktionen analog zum Deckschichtdiagramm der Platinelektrode die Chemisorption von Sauerstoff dar, das heißt die teilweise Terminierung des Kohlenstoffs zu C-OH und C-O. Eine ähnliche Beobachtung konnte ebenso auf Graphitelektroden gemacht werden. Auch hier wurden drei anodische Stromwellen an vergleichbaren Potentialen registriert, deren Ursprung der Bildung und Oxidation von OH-Gruppen zugeordnet worden ist.^[132]

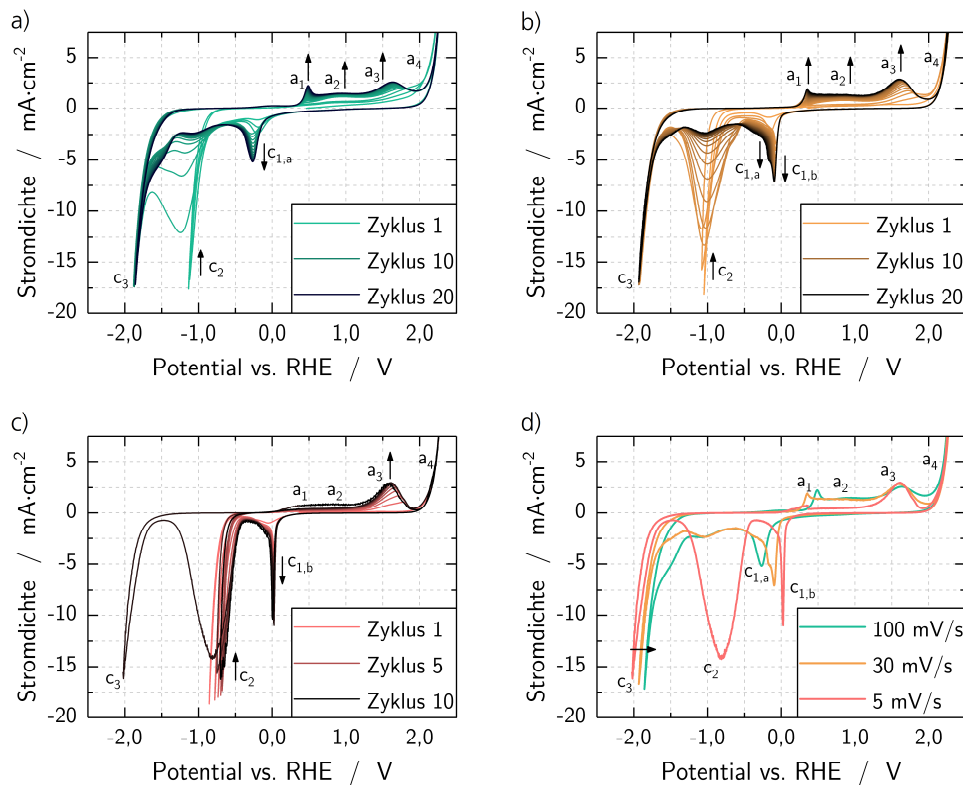


Abbildung 23: Zykelvoltammogramme an einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff in einmolarer Schwefelsäure bei den Vorschubgeschwindigkeiten 100 mV s^{-1} (a), 30 mV s^{-1} (b) und 5 mV s^{-1} (c). In d) sind die 20. Zyklen von a) und b) sowie der neunte Zyklus von c) miteinander verglichen.

Die Untersuchung des Einflusses der Vorschubgeschwindigkeit auf die elektrochemische Antwort der glasartigen Kohlenstoff-Elektrode ausschließlich im reduzierenden Potentialbereich, das heißt ohne anodisch Oxidation der Oberfläche, ist in Abbildung 24a dargestellt. Deutlich zu erkennen ist das spätere Einsetzen der Wasserstoffentwicklung (c_2) bei höherer Vorschubgeschwindigkeit. Wie in Kapitel 3.1.1 erklärt wurde, ist dies ein typisches Verhalten einer irreversiblen Reaktion mit gehemmtem Ladungsdurchtritt. Im Gegensatz hierzu steht die hochreversible Platinelektrode, an welcher ein Ändern der Vorschubgeschwindigkeit in diesem Bereich keine Auswirkungen hat.^[184]

Die kinetische Limitierung der Wasserstoffentwicklung ist zudem in Abbildung 24b ersichtlich. Aufgetragen sind hier die *Onset*-Potentiale der Reaktion bei einer definierten Stromdichte von $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie die Tafelsteigung aus dem Hinlauf der Wasserstoffentwicklung. Nur für langsame Messungen kann bereits nach wenigen Zyklen eine der Theorie entsprechende Tafelsteigung von 118 mV dec^{-1} detektiert werden (siehe Kap. 3.1.2). Das *Onset*-Potential erreicht dann einen stationären Wert von etwa $-0,4 \text{ V vs. RHE}$. Offensichtlich muss eine gewisse Ladungsmenge reduziert werden

bis stationäre Bedingungen erfüllt sind und eine sinnvolle Tafelsteigung und ein stabiles *Onset*-Potential gemessen werden können. Im Falle der Messung mit 5 mV s^{-1} ist der stationäre Zustand nach 5 Zyklen und einem Ladungsumsatz von $0,5 \text{ A s}$ erreicht, bei der Messung mit 30 mV s^{-1} erfolgt ein stationäres Verhalten erst nach etwa 15 Zyklen und einem ähnlichen Ladungsumsatz von ca. $0,4 \text{ A s}$. Bei sehr schneller Zyklisierung von 100 mV s^{-1} kann innerhalb der ersten 20 Zyklen kein stationäres Limit erreicht werden. Um einen entsprechenden Ladungsumsatz zu erreichen, wären etwa 100 Zyklen notwendig.

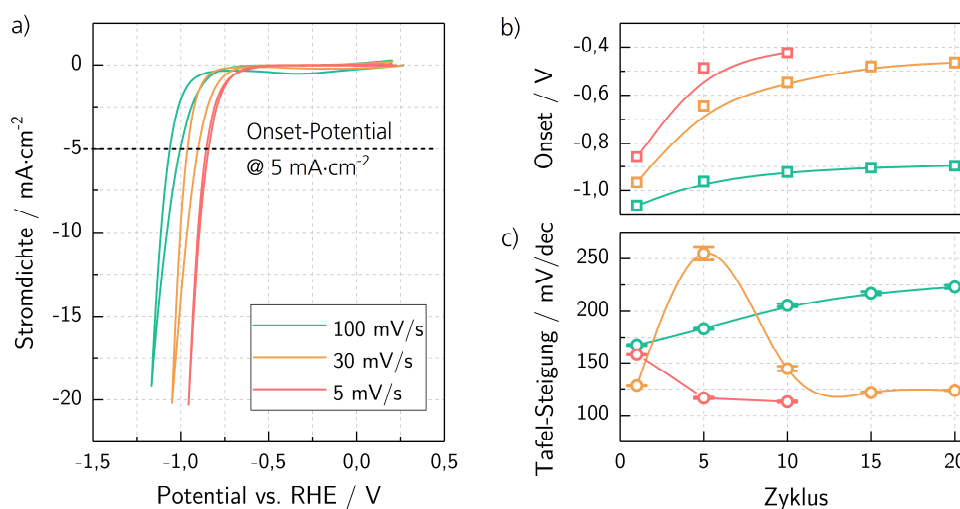


Abbildung 24: Zykelvoltageammogramme an einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff (a) in einmolarer Schwefelsäure bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (erster Zyklus). Zum Vergleich sind die *Onset*-Potentiale bei -5 mA cm^{-2} (b) sowie die Tafelsteigung für die ersten 20 Zyklen aufgetragen (c).

4.3 DIFFERENTIELLE ELEKTROCHEMISCHE MASSENSPEKTROMETRIE

Ein vollständiger Nachweis der Zersetzung des Elektrolyten in den kathodischen Stromwellen c_2 und c_3 soll schließlich durch Analyse der Gasentwicklung während der Untersuchung mittels Zykelvoltageammetrie erfolgen. Hierzu wird eine differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) an glasartigem Kohlenstoff in einmolarer Schwefelsäure durchgeführt. Mithilfe eines Massenspektrometers kann so in Echtzeit die Menge an in Lösung gehendem Gas qualitativ bestimmt werden. Das gelöste Gas wird dabei über einen Membraneinlass, welcher während der Messung in den Elektrolyt getaucht wird, aufgenommen und zum Massenspektrometer geleitet. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Wasserstoff in wässrigem Medium und der sehr kleinen Reduktionsströme muss die Sensibilität der Messung äußerst hoch sein.

In Abbildung 25 ist ein Zyklovoltammogramm des glasartigen Kohlenstoffs in einmolarer Schwefelsäure dargestellt, in welchem der c_2 Peak untersucht wird. Daneben sind die zugehörigen Wasserstoff-, Strom- und Potentialverläufe über die Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass parallel zur kathodischen Stromwelle stets ein Maximum an detektiertem Wasserstoff auftritt. Der Anstieg von Strom und Gasmenge verläuft nahezu gleichzeitig, wohingegen der Abbau an Wasserstoff im Elektrolyt im Gegensatz zum Stromfluss eine gewisse Trägheit aufweist. Es vergehen etwa 100 s, bis das generierte Gas den Elektrolyten und das Messsystem vollständig verlassen hat. Folglich ist ein Abwägen zwischen Potentialvorschubgeschwindigkeit und Grenzstromdichte entscheidend, um eine verlässliche Messung mit hohem Signal-zu-Rauschverhältnis und klar getrennten Maxima im Gasfluss zu erhalten. Ein Spannungsvorschub von etwa 10 mV s^{-1} liefert hier die besten Ergebnisse. Aufgrund keiner weiteren detektierten Signale im Massenspektrometer außer für Wasserstoff ($m/z = 2$), sowie dem analogen Verlauf von Strom und gemessenem Wasserstoffgas ist diese Messung bereits ein klarer Beweis, dass der kathodische Strombeitrag c_2 durch Wasserstoffentwicklung entsteht.

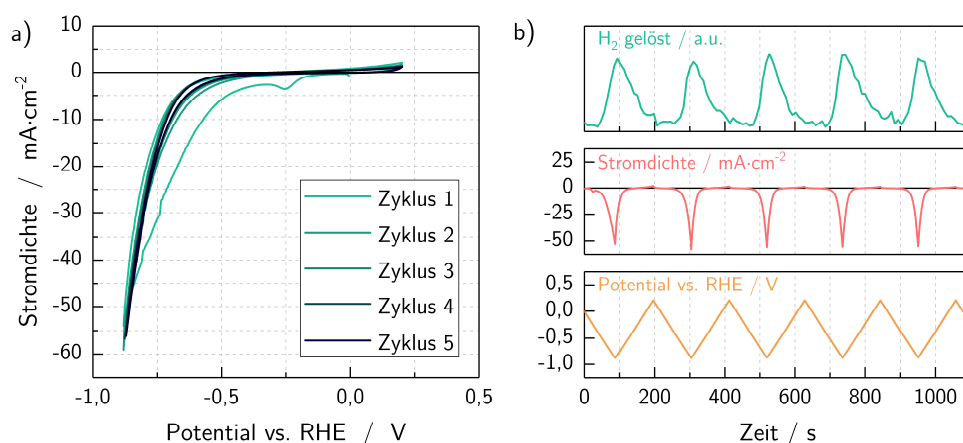


Abbildung 25: Zyklovoltammetrie und DEMS an glasartiger Kohlenstoffelektrode im kathodischen Wasserstoffbereich. Dargestellt sind 5 Zyklen bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} in einmolarer Schwefelsäure (a) sowie der zugehörige zeitliche Verlauf von detektiertem Gas, Strom und Spannung (b).

Im direkten Anschluss an diese Messung wurde das obere Umkehrpotential bis zur anodischen Zersetzungsreaktion a_4 erhöht. Das zugehörige Strom-Spannungs-Diagramm sowie der zeitliche Verlauf der gemessenen Gase sind in Abbildung 26 zusammengefasst. Wie bereits beschrieben, führt dieser Prozess zur Vergrößerung der Oberfläche und zur Aktivierung der Reaktionen a_3 und c_1 . Ein Blick auf die detektierten Gase und deren zeitlichen Verlauf macht deutlich, dass die anodische Stromwelle a_4 durch Zersetzung der

Kohlenstoffelektrode entsteht. Es wird kein Sauerstoff detektiert. Wie aus der Literatur bekannt ist, wird im sauren Elektrolyt die Kohlenstoffelektrode direkt zu CO_2 zersetzt.^[126,127] Parallel zur kathodischen Stromwelle c_2 wird weiterhin Wasserstoffgas gemessen, auch wenn das Signal aufgrund der geringeren Ströme schwächer ist als in Abbildung 25.

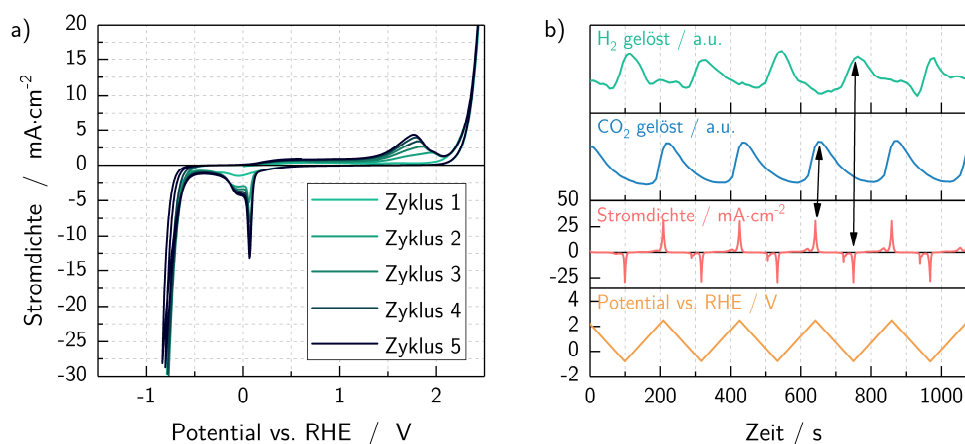


Abbildung 26: Zyklovoltammetrie und DEMS an glasartiger Kohlenstoffelektrode nach Erhöhung des positiven Umkehrpotentials von 0,2 V auf 2,4 V vs. RHE. Dargestellt sind 5 Zyklen bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 30 mV s^{-1} in einmolarer Schwefelsäure (a) sowie der zugehörige zeitliche Verlauf von detektiertem Gas, Strom und Spannung (b).

Im letzten Schritt wurde so lange zyklisiert, bis die kathodische Stromwelle c_2 überschritten wird und der Potentialbereich durch c_3 begrenzt wird. Wie in Abbildung 27 dargestellt, ist dies ab dem 3. Zyklus der Fall. Es fällt auf, dass das Signal an detektiertem Wasserstoff ab diesem Zyklus signifikant erhöht ist und sich eine Schulter ausbildet. Aufgrund der langsamen Detektion des gelösten Wasserstoffs sind c_2 und c_3 zunächst nicht klar voneinander zu separieren. Die zeitliche Ableitung des H_2 -Signals erlaubt jedoch beide Beiträge aufzutrennen. Durch einen Vergleich der Ableitung der Gasmessung mit dem Stromsignal (siehe Pfeile), wird der analoge Verlauf beider Kurven sichtbar. Dass der Anteil an freiwerdendem Wasserstoff durch die erste Stromwelle c_2 dabei stetig abnimmt ist sowohl im CV als auch in den Transienten von Strom und Gasfluss erkennbar. Durch diese Messung ist demnach hinreichend bestätigt, dass sowohl c_2 als auch c_3 die Wasserstoffentwicklungsreaktion auf Kohlenstoffoberflächen darstellen.

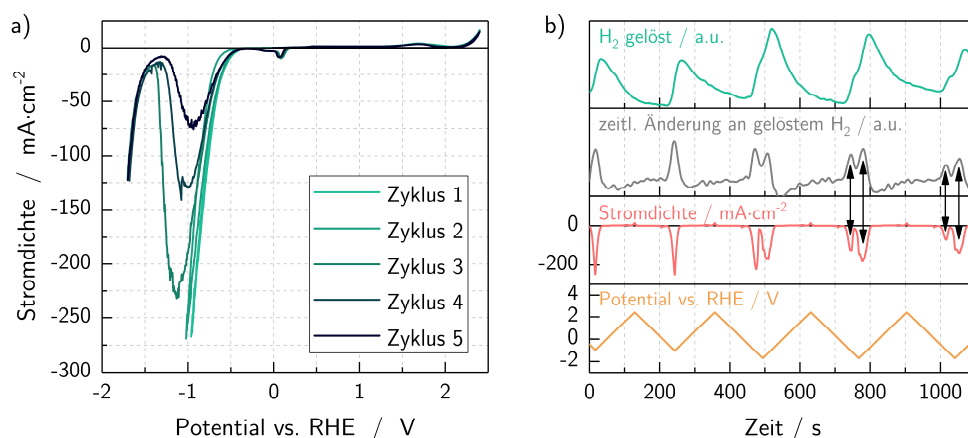


Abbildung 27: Zyklovoltammetrie DEMS an glasartiger Kohlenstoffelektrode im maximalen Potentialfenster. Dargestellt sind 5 Zyklen bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 30 mV s^{-1} in einmolarer Schwefelsäure (a) sowie der zugehörige zeitliche Verlauf von detektiertem Wasserstoff, dessen zeitlicher Änderung, Strom und Spannung (b). Ab Zyklus 3 wird die kathodische Stromwelle c_3 erreicht.

4.4 EINFLUSS DER OBERFLÄCHENTERMINIERUNG AUF DIE WASSERSTOFFENTWICKLUNG

Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, bewirkt die Elektrooxidation der Kohlenstoffelektrode grundsätzlich eine Aufrauung der Oberfläche und somit eine Verstärkung sämtlicher, an der Oberfläche ablaufender Reaktionen. Eine Ausnahme bildet hier jedoch die Wasserstoffentwicklung an c_2 , welche durch zunehmende Oxidation deaktiviert werden und sogar vollständig unterdrückt werden kann. Der c_2 -Beitrag repräsentiert somit die Wasserstoffentwicklung (HER) einer nichtoxidierten Kohlenstoffelektrode, c_3 hingegen die einer oxidierten Kohlenstoffelektrode. Eine derartige Beobachtung wurde bisher in Lehrbüchern und Fachzeitschriften zu Kohlenstoffelektroden größtenteils außer Acht gelassen. An Diamantelektroden wurden teilweise ähnlich hohe Überspannungen der HER beobachtet, jedoch meist unkommentiert gelassen (siehe auch Abbildung 16).^[118,129,130,167,185]

Bezogen auf die hier gemachten Beobachtungen stellen sich zwei Fragen: Was führt zur Deaktivierung von c_2 und wie lässt sich die anormal hohe Überspannung im Fall der HER für die Reaktion c_3 erklären?

Als eine Möglichkeit kann die Terminierung der Kohlenstoffoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Deaktivierung der HER haben. Denkbar ist die Entstehung einer passivierenden Deckschicht durch die Bildung von Graphitoxid durch die anodische Oxidation. Sullivan *et al.* konnten mittels Ellipsometrie nachweisen, dass

sich durch längere anodische Behandlung von glasartigem Kohlenstoff eine dünne Schicht von Graphitoxid bilden kann.^[108] DFT-Rechnungen an Graphit- und Graphenoxid konnten zudem abhängig vom Bedeckungsgrad mit Oberflächenoxiden die Ausbildung einer Bandlücke vorhersagen.^[186,187] Die Folge einer halbleitenden, oxidischen Deckschicht wäre, dass dem Elektronentransfer an c_2 keine freien Ladungsträger innerhalb der Elektrode zur Verfügung ständen. Erst bei Anlegen deutlich höherer Potentiale könnte das Valenzband weit genug angehoben werden, um zum Stromfluss beizutragen. Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch Salazar-Banda *et al.*, welche die höhere Überspannung der HER an nur schwach dotiertem Diamant durch eine anodische Vorbehandlung auf die Ausbildung einer isolierenden, Sauerstoff-terminierten Oberfläche zurückführen.^[167] Im Gegensatz dazu führe eine kathodische Vorbehandlung, analog zu den hier gemachten Beobachtungen, zu einer hohen Reaktivität. Die Autoren erklären dies mit einer verbesserten Leitfähigkeit im Falle H-terminierter Oberflächen.^[188] Gegen diese Theorie spricht jedoch, dass sich ausschließlich die c_2 Welle dynamisch auf und abbaut, nicht jedoch der vorher stattfindende c_1 Peak. Um dies zu erklären, müsste eine limitierte Anzahl an Ladungsträgern in Form eines Defektzustandes innerhalb der Bandlücke vorliegen, welche je nach elektrochemischer Vorgeschichte ausreicht, um den c_1 - und c_2 -Peak vollständig oder nur teilweise auszubilden. Aufklären lässt sich diese Theorie erst durch Untersuchung der Zustandsdichte in Abhängigkeit des Oxidationsgrades beispielsweise mittels Photoelektrochemie.

Neben der Annahme einer isolierenden Deckschicht kann alternativ angenommen werden, dass lediglich die aktiven Zentren, welche vorrangig an den Kanten und Defekten der graphitischen Mikrokristallite sitzen, geblockt werden. Hierzu passt, dass alle weiteren elektrochemischen Reaktion nicht gehemmt werden, sondern nur der c_2 Peak. Wie auf S. 53f bereits ausführlich beschrieben, kann unter anderem das Vorhandensein oxidischer Oberflächengruppen einen großen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität einer Kohlenstoffelektrode haben. Zum einen führen oxidische Gruppen aufgrund ihrer Polarität zu einer veränderten Adsorption, zum anderen können sie die Kinetik elektrokatalytisch ablaufender Reaktionen beeinträchtigen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die HER an unbehandeltem glasartigem Kohlenstoff ähnlich aktiv ist, wie die an der Kantenebene von hochgeordnetem Graphit, die basale Terminierung allerdings deutlich inaktiver ist.^[123] Ein Vergleich mit der Literatur legt nahe, dass diese reaktiven Stellen im Oxidationsschritt (a_4) zersetzt werden, beziehungsweise sich stabile, inaktive Oberflächenoxide an diesen Stellen bilden. Die HER an c_2 kann hierdurch beeinträchtigt sein, indem Adsorption und Elektronentransfer gehemmt werden. So ist vorstellbar, dass die Adsorption der Protonen an den ursprünglich aktiven Zentren durch das Vorliegen

der oxidischen Gruppen verhindert und eine HER auf herkömmlichem Wege unterdrückt wird. Hierfür spricht ebenfalls, dass der Prozess durch längere Reduktion der Elektrode wieder rückgängig gemacht werden kann, indem die inaktiven Oberflächenoxide reduziert und abgebaut werden und eine ursprüngliche Terminierung erhalten wird. Der c_2 Peak würde nach dieser Erklärung die HER an H-terminierten aktiven Zentren der Elektrode repräsentieren, wie sie auch im Ausgangszustand vorliegen.

Außer der Passivierung aktiver Zentren mittels oxidischen Endgruppen existiert weiterhin die Möglichkeit, dass die Adsorption von Kohlenmonoxid die H^+/H_2 -Redoxreaktion unterdrücken kann.^[189] Zykelvoltammetrische Messungen an Platin in verdünnter Schwefelsäure begründen diese sogenannte CO-Vergiftung in der unterbundenen Adsorption von Protonen.^[190-193] Die hohe Bindungsenergie des CO-Moleküls führt zur Absättigung aller aktiven Zentren, wodurch die Hydridbildung nicht länger möglich ist. Im Gegensatz dazu bleiben Sauerstoff-Deckschichtströme aufgrund ihrer Potentiallage unbeeinträchtigt, da ab einem Potential von 0,2 V vs. RHE das Kohlenmonoxid oxidiert und von der Elektrode gelöst wird.^[191,194] Ein Blick auf die in dieser Arbeit beschriebenen Zykelvoltammogramme, in welchen eine Blockierung der HER an c_2 beobachtet wird (zum Beispiel Abbildung 22), legt nahe, dass die anodische Stromwelle a_1 durch CO-Stripping entsteht. Zudem ist es möglich, dass der $c_{1,a}$ Peak durch Reduktion von CO_2 hin zu CO entsteht. Ein Vergleich mit der Literatur ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Potentiallage. Bei -0,2 V vs. RHE wird die Reduktion von CO_2 hin zu Ameisensäure beobachtet, welche wiederum zu CO reduziert werden kann.^[195] Obwohl Veröffentlichungen zur CO-Vergiftung auf reinen Kohlenstoffelektroden nicht bekannt sind, ist sie aufgrund der vorliegenden Datenlage die plausibelste Erklärung für die Hemmung der HER. Sowohl eine Erklärung für den direkten Zusammenhang zwischen den Stromwellen a_1 und c_1 durch Anlagerung und Ablösung von CO-Molekülen, als auch die Hemmung von c_2 kann gegeben werden.

Unabhängig von der Art und Weise, wie die HER in Form der c_2 -Stromwelle unterdrückt wird, stellt sich außerdem die Frage, wodurch die Wasserstoffentwicklung an c_3 ausgelöst wird. Die hier diskutierten Messungen zeigen klar auf, dass unabhängig der Temperatur, der Elektrolytdichte und der elektrochemischen Vorgeschichte für sämtliche Messungen spätestens beim Erreichen negativer Potentiale von etwa -2 V vs. RHE eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Potentiallage ist dabei sehr definiert und reproduzierbar. Ein Blick auf die Radiolyse wässriger Elektrolyte eröffnet an dieser Stelle einen bisher in der Literatur kaum diskutierten Mechanismus. Thermodynamischen Berechnungen zur Folge kann es bei etwa -2,1 V vs. NHE auf inerten

Kohlenstoffelektroden zur Reduktion des Oxonium-Ions und der Bildung freier, hochreaktiver Wasserstoffradikale nach folgender Gleichung kommen:^[18]



Es ist anzunehmen, dass sich ein solches Wasserstoffradikal in kürzester Zeit mit einem weiteren Radikal zu molekularem Wasserstoff verbinden wird.^[196] Auf Platinelektroden hingegen wird dies nicht beobachtet, da hier das Wasserstoffradikal in Form eines kovalent angebondenen Pt-H stabilisiert wird (Volmer-Reaktion).^[197] Diese Stabilisierung findet auf inerten Elektroden, an denen eine Chemisorption von Protonen gehemmt ist, nicht statt.^[197] Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung zwischen dem *Onset*-Potential der Reaktion c_3 und dem Gleichgewichtspotential der direkten Freisetzung eines Wasserstoffradikals.^[18,197] Hinzu kommt, dass die Wasserstoffentwicklung in Form des c_3 -Peaks unabhängig von der Elektrodenbeschaffenheit und Geschwindigkeit der Potentialänderung ist. Dies spricht für eine *outer-sphere* Reaktion, ohne vorherige Adsorption der Reaktionsteilnehmer an der Elektrode, wie es für die Bildung von freien Radikalen zu erwarten ist. Entsprechende Beobachtungen auf Kohlenstoffelektroden sind gegenwärtig nicht bekannt. Ein Nachweis freier Wasserstoffradikale ist äußerst schwierig und konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht durchgeführt werden. Eine Möglichkeit zur Aufklärung dieser These könnte zukünftig durch in-situ Elektronenspinresonanz an Graphitelektroden erfolgen.

4.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Analyse der elektrochemischen Aktivität von glasartigem Kohlenstoff in verdünnter Schwefelsäure ist deutlich komplexer als es bei inerten, katalytisch aktiven Metallelektroden der Fall ist. Ein Vergleich der Zyklovoltammogramme an glasartigem Kohlenstoff und polykristallinem Platin verdeutlicht die erhöhte Sensitivität der elektrochemischen Aktivität von äußeren Einflüssen wie der Temperatur und Elektrolytdichte. Vor allem aber spielt die elektrochemische Vorgeschichte in Hinblick auf die Oxidation der Elektrode eine entscheidende Rolle. Reproduzierbare Messungen erfordern deshalb eine hohe Sorgfalt in der Versuchsvorbereitung und im Messablauf.

Mithilfe einer ausführlichen Studie mittels Zyklovoltammetrie und differentieller elektrochemischer Massenspektroskopie wurden die ablaufenden elektrochemischen Prozesse in verdünnter Schwefelsäure analysiert. Eine Auflistung aller beobachteten kathodischen und anodischen Reaktionen inklusive einer Erklärung ihres möglichen Ursprungs ist in Tabelle 1 angegeben. Wie es für vorwiegend sp_2 -hybridisierten Kohlenstoff zu erwarten ist, wird die untere Potentialgrenze durch die

Wasserstoffentwicklung bedingt (c_3 und c_2), die obere hingegen durch die Zersetzung der Elektrode zu CO_2 (a_4). Anders als auf Metalloberflächen oder im basischen Elektrolyt findet keine Sauerstoffbildung statt. Stattdessen führt die Oxidation der Elektrode zu einer Aufräumung der Oberfläche und einer Veränderung der elektrochemischen Aktivität. Hierzu zählt eine Verstärkung der Chemisorptionsprozesse, das heißt der Anlagerung (a_2) und Reduktion von Sauerstoff ($c_{1,b}$), wie sie auch für Platinoberflächen beobachtet werden können, sowie der Bildung von Oberflächenoxiden (a_3).

Tabelle 1: Übersicht über anodische und kathodische Prozesse auf glasartigem Kohlenstoff in einmolarer Schwefelsäure bei 25°C.

ID	Potential vs. RHE	Wechsel- wirkung	Erklärung
c_3	-2,0 V	benötigt a_4	HER durch H-Radikale
c_2	-1,0 V	gehemmt durch $a_4/c_{1,a}$	HER an elektrochemisch aktiven Zentren
c_4	-0,7 V	benötigt a_3 ohne a_4	Reduzierung von Oberflächenoxiden
$c_{1,a}$	-0,2 V	benötigt a_4	Reduzierung von CO_2 / Adsorption von CO
$c_{1,b}$	0,0 V	a_2 und a_3	Reduzierung/Desorption von OH^- und O^{2-}
a_1	0,3 V	a_4 , $c_{1,a}$	CO-Stripping
a_2	0,5 bis 1,0 V	a_4 , $c_{1,b}$	Adsorption von OH^- und O^{2-}
a_3	1,6 V	a_4 , c_4	Bildung von Oberflächenoxiden
a_4	2,2 V	keine	Zersetzung der Elektrode zu CO_2 und Bildung hochoxidiertes Oberflächen

Ein Sonderfall ist die Wasserstoffentwicklung auf glasartigem Kohlenstoff. Im Gegensatz zur Platinelektrode ist die HER an Kohlenstoff stark gehemmt und irreversibel. Hinzu kommt, dass je nach elektrochemischer Vorgeschichte die Reaktion zwei unterschiedliche *Onset*-Potentiale besitzt. Wird die Elektrode zuvor auch nur für wenige Sekunden oxidiert, findet die HER bei ca. -2 V vs. RHE statt (c_3). Ist dies nicht der Fall, liegt das *Onset*-Potential hingegen bei etwa -1,0 V vs. RHE (c_2). Ein derartig signifikanter Potentialunterschied der HER an einer identischen Elektrode ist aus der Literatur nicht

bekannt und wurde deshalb ausführlich diskutiert. Aufgrund der in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass die Wasserstoffentwicklung an amorphem Kohlenstoff bei ca. $-1,0\text{ V vs. RHE}$ abläuft. Liegt allerdings eine Hemmung dieser Reaktion vor, können negativere Potentiale angefahren werden. Die Potentiale können dabei derart negative Werte annehmen, dass es zur Bildung von freien Wasserstoffradikalen kommt, welche hochreaktiv sind und sich innerhalb kürzester Zeit zu molekularem Wasserstoff verbinden.

Die Hemmung der HER ist an dieser Stelle noch nicht vollständig aufgeklärt. Wahrscheinlich ist sie durch eine Hinderung der Adsorption von Protonen an die Elektrodenoberfläche bedingt. Als Ursache hierfür sind zwei Prozesse denkbar. Zum einen durch Blockieren der aktiven Zentren mittels Oberflächenoxiden oder durch Deaktivierung jener Stellen mithilfe von Kohlenstoffmonoxid (CO-Vergiftung). Die Existenz von CO ist durch Reduktion des CO_2 ($c_{1,a}$) möglich, welches wiederum während der vorangegangenen Oxidation der Elektrode entstanden ist. Im Hinblick auf die Verwendung von Kohlenstoffpulvern in negativen Elektroden könnte die Unterdrückung der HER von großem Interesse sein, um die Zersetzung des Elektrolyten dauerhaft zu verhindern. Im Batteriebetrieb liegen an der negativen Elektrode Potentiale zwischen -1 V vs. RHE für extreme Überladung und 0 V vs. RHE nach vollständiger Entladung der Batterie vor. Das heißt, die Elektrode ist folglich permanent im reduzierenden Bereich, in welchem lediglich die kathodischen Prozesse $c_1 - c_4$ ablaufen können. Eine Vergrößerung der Wasserstoffüberspannung durch Oxidation der Kohlenstoffe oder durch eine künstlich herbeigeführte CO-Vergiftung könnte eine Methode sein, um das Problem der Elektrolytzersetzung beim Überladen zu überwinden. Inwiefern diese Modifikationen zu einer dauerhaften Unterdrückung der HER führen, muss vertieft untersucht werden. Zudem ist zu klären, ob nicht auch die Reduktion von Bleisulfat zu Blei dadurch negativ beeinflusst wird.

KAPITEL 5

AMORPHE KOHLENSTOFFE IN NEGATIVEN BLEI-ELEKTRODEN

Bis zum heutigen Zeitpunkt konnte keine eindeutige Beziehung zwischen den strukturellen Eigenschaften von Kohlenstoffadditiven und den elektrochemischen Eigenschaften negativer Blei-Kohlenstoff-Elektroden hergestellt werden. Wie in Kapitel 3.2.2 ab Seite 41 erläutert wird, finden Untersuchungen an diversen Kohlenstoffpulvern mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche, Partikelform oder Kristallinität keinen klaren Zusammenhang zu Zyklenfestigkeit oder Stromaufnahme des Aktivmaterials. Die Ursachen hierfür sind vielfältig und liegen zum einen in der Komplexität des elektrochemischen Systems begründet. Oftmals werden in Versuchsreihen zu viele Parameter gleichzeitig verändert, wodurch das Feststellen einer eindeutigen Struktur-Eigenschafts-Beziehung nicht mehr möglich ist. Zum anderen muss davon ausgegangen werden, dass einfache Materialparameter, wie die BET-Oberfläche oder die mittlere Partikelgröße, welche üblicherweise in den Datenblättern der Materialzulieferer angegeben werden, nicht genügen, um einen Wirkmechanismus erklären zu können. Vielmehr muss eine umfassende Analyse der Materialeigenschaften erfolgen, die neben einer detaillierteren Untersuchung der Struktur auch chemische und elektrochemische Parameter einbezieht.

In diesem Kapitel soll der Einfluss der porösen Struktur von amorphen Kohlenstoffpulvern auf die elektrochemischen Eigenschaften negativer Blei-Elektroden systematisch analysiert werden. Im Speziellen wird dabei die spezifische Oberfläche der Kohlenstoffe in Bezug auf die Porenstruktur betrachtet. Die Entwicklungsarbeiten an Superkondensatoren haben bereits gezeigt, dass die spezifische Oberfläche, welche durch Mikroporen bereitgestellt wird, eine andere elektrochemisch Aktivität besitzt, als die Oberfläche der Meso- und Makroporen (siehe Seite 59f). Aus diesem Grund kann es

ratsam sein, die spezifische Gesamtoberfläche, welche mittels BET-Methode bestimmt werden kann, in eine durch Mikroporen bereitgestellte und eine externe Oberfläche zu unterteilen. In Bezug auf Kohlenstoffadditive für Blei-Säure Batterien gibt es allerdings hierzu noch keine wissenschaftlich fundierten Untersuchungen. Der Einfluss beider Faktoren auf die elektrochemischen Eigenschaften des Aktivmaterials in Blei-Säure Batterien soll im Nachfolgenden herausgearbeitet werden.

Wie bereits erwähnt wurde, liegt die Schwierigkeit einer systematischen Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Aktivmaterialzusätzen oftmals am Nichtvorhandensein geeigneter Materialien. Kommerziell erhältliche Kohlenstoffpulver variieren meist in mehr als nur einem Parameter, wodurch entsprechende Messreihen Ergebnisse von nur geringer Aussagekraft generieren. Aus diesem Grund wurde eine Kooperation mit dem Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern, Arbeitsgruppe Dr. G. Reichenauer) eingegangen, welches erfahren in der nasschemischen Herstellung amorpher Kohlenstoffpulver mit maßgeschneiderten Partikelgrößen ist. Für die Studie wurden fünf Kohlenstoffe mit variierender Primärpartikelgröße synthetisiert, alle weiteren Materialparameter wurden annähernd konstant gehalten. Auf diese Weise wurde es erstmals möglich, einen direkten Zusammenhang zwischen der spezifischen externen Oberfläche der Kohlenstoffe und der elektrochemischen Aktivität des Aktivmaterials herzustellen. Ein kommerziell erhältlicher Flammruß, welcher in aktuellen Blei-Säure Batterien häufig als Additiv Verwendung findet, dient als unporöses Referenzmaterial und Verbindung zur industriellen Anwendung.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut. Zunächst werden die für die Versuchsreihe verwendeten Kohlenstoffe in Kapitel 5.1 strukturell charakterisiert. Anschließend wird in Kapitel 0 der Einfluss der Kohlenstoffe auf die Struktur des negativen Aktivmaterials diskutiert. In Kapitel 5.3 erfolgt eine detaillierte Analyse der elektrochemischen Aktivität der Blei-Kohlenstoff-Elektroden. Hierfür wird der Strom-Potential-Zusammenhang mithilfe der Zyklovoltammetrie untersucht und Abhängigkeiten zur Kohlenstoffstruktur herausgearbeitet. Im Anschluss folgt die Untersuchung des Einflusses des Kohlenstoffs auf die dynamische Stromaufnahme (Kapitel 5.4.). Es wird ein Zusammenhang zwischen der Strom-Potential Charakteristik und der dynamischen Stromaufnahme diskutiert und mit dessen Hilfe schließlich der Wirkmechanismus des Kohlenstoffs auf die dynamische Stromaufnahme erörtert. Ein Teil der beschriebenen Ergebnisse beruht auf Messungen, welche im Rahmen der Masterarbeit von Jonas Oehm entstanden (Universität Würzburg, 2017) und wurde in der Fachzeitschrift *Journal of Energy Storage* 2018 veröffentlicht.^[198]

5.1 STRUKTUR DER AMORPHEN KOHLENSTOFFE

Die Herstellung der amorphen Kohlenstoffe erfolgte am ZAE-Bayern in Würzburg durch die Arbeitsgruppe von Dr. Gudrun Reichenauer. Grundlage bildete ein Sol-Gel Prozess auf Basis von Resorcin und Formaldehyd, welcher es durch geeignete Syntheseparameter erlaubte, kugelförmige Kohlenstoffpartikel mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern zu synthetisieren. Der Gewichtsanteil der Edukte Resorcin und Formaldehyd in der organisch, wässrigen Lösung wurde unter 20 % gehalten, um die Ausbildung eines Gelnetzwerks zu unterdrücken. Durch eine Änderung des Verhältnisses zwischen Resorcin und Katalysator ($0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$) von 700 bis 3000 konnte der Partikeldurchmesser über einen großen Bereich variiert werden. Nachdem die Partikel für 24 Stunden bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ anwachsen konnten wurden sie mithilfe konvektiver Trocknung über mehrere Tage aus der Dispersion extrahiert. Abschließend folgte ein Pyrolyseschritt bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre. Weitere Details zur Herstellung sind Kapitel 3.3.1 und der dort angegeben weiterführenden Literatur zu entnehmen sowie der Veröffentlichung von Scherdel *et al.*^[199].

In Abbildung 28 sind REM-Aufnahmen der fünf maßgeschneiderten Kohlenstoffe (C-Kohlenstoffe, C1 bis C5) sowie des kommerziell erworbenen Flammrußes (FR) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die abnehmende Partikelgröße zwischen C1 und C5. Für die Kohlenstoffe C4 und C5 sind zusätzliche Aufnahmen einer höheren Vergrößerung aufgeführt. Der Flammruß besitzt eine ähnliche Primärpartikelgröße wie C2, allerdings sind im Gegensatz zu den C-Kohlenstoffen dessen Primärpartikel in Form von Aggregaten miteinander fest verbunden. Speziell bei Betrachtung von C1 und C2 fällt auf, dass die Partikelgrößenverteilung breiter wird, je größer der maximale Partikeldurchmesser ist. Dies lässt sich aufgrund des kontinuierlichen Partikelwachstums während der Herstellung nicht verhindern. Wie sich in den nachfolgenden Kapiteln zeigen wird, ist die relative breite Partikelgrößenverteilung jedoch nicht entscheidend. Um eine Aussage bezüglich des Einflusses der Partikelgröße des Kohlenstoffs bzw. seiner spezifischen Oberfläche auf die elektrochemischen Eigenschaften von Blei-Kohlenstoff-Elektroden herzustellen genügt es, dass sich die mittlere Partikelgröße zwischen den einzelnen Chargen C1 bis C5 signifikant unterscheidet.

Eine detaillierte strukturelle Untersuchung der Kohlenstoffe erfolgte am ZAE Bayern in Würzburg mittels Stickstoff-Sorptions-Messung. Durch Anwendung der BET-Methode wurde die spezifische Oberfläche S_{BET} bestimmt, mithilfe der t-plot-Methode das spezifische Mikroporenvolumen V_{mic} und die spezifische externe Oberfläche S_{ext} .^[200-203] Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Weitere Details zur Messung

sowie die Sorptionsisothermen können dem Experimentalteil auf Seite 157 entnommen werden.

Die BET-Oberfläche S_{BET} der fünf C-Kohlenstoffe liegt mit $717 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $765 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sehr nah beieinander. Wie im Theorieteil auf S.60 beschrieben, wird angenommen, dass S_{BET} die Summe ist aus der spezifischen Oberfläche bereitgestellt durch Mikroporen und der spezifischen externen Oberfläche S_{ext} bereitgestellt durch Interpartikelporen und die Partikeloberfläche. Da die Herstellung aller fünf Kohlenstoffe auf den gleichen Ausgangsmaterialien und dem gleichem Pyrolyseprozess basieren, kann eine nahezu identische Mikrostruktur und Mikroporosität angenommen werden. Dies zeigt sich im ähnlichen Mikroporen-Volumen V_{mic} , welches erst für die sehr kleinen Partikel des Kohlenstoffs C5 abfällt. Ursache hierfür ist, dass die Mikroporen vorwiegend durch das *bulk*-Material der Partikel zur Verfügung gestellt werden, dessen spezifischer Gewichtsanteil aber mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern abnimmt. Der geringe Anstieg von S_{BET} ist ebenfalls auf die erhöhte äußere Oberfläche und zusätzliche Poren zwischen den Partikeln zurückzuführen, wodurch pro Kohlenstoffmenge insgesamt mehr Oberfläche zugänglich ist. Diese Beobachtung deckt sich mit entsprechenden Messungen an Kohlenstoff-Aerogelen aus ähnlicher Herstellung.^[204]

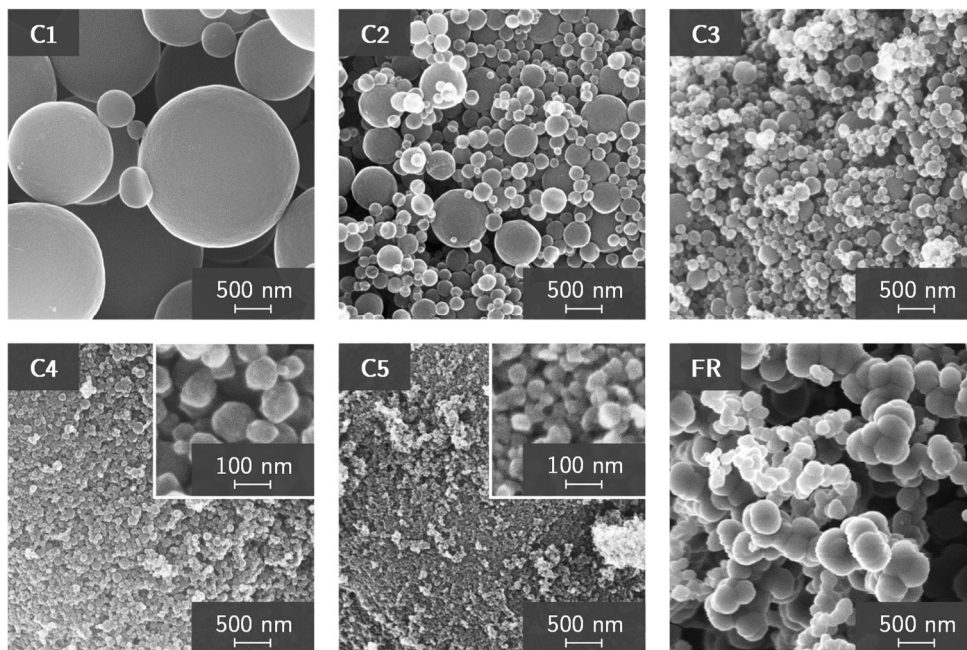


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der fünf synthetisch hergestellten amorphen Kohlenstoffpulver (C1 – C5) und des kommerziell erhältlichen Flammrußes (FR). Die Aufnahmen C1 – C5 wurden dankenswerterweise vom ZAE-Bayern bereitgestellt.

Unter der Annahme sphärischer Partikel kann über das Verhältnis der Kugeloberfläche $S_{\text{Kugel}} = 4\pi r^2$ zum Kugelvolumen $V_{\text{Kugel}} = 4/3 \pi r^3$ ein mittlerer Partikeldurchmesser d aus den durch die Sorptionsmessung bestimmte externe Oberfläche und dem Mikroporenvolumen bestimmt werden. Aus dem einfachen Zusammenhang

$$\frac{V_{\text{Kugel}}}{S_{\text{Kugel}}} = \frac{V_{\text{mic}} + V_{\text{C}}}{S_{\text{ext}}} \quad (54)$$

folgt

$$d = \frac{6}{S_{\text{ext}}} \cdot \left(V_{\text{mic}} + \frac{1}{\rho_{\text{c}}} \right) \quad (55)$$

Das Volumen eines Partikel setzt sich dabei aus dem inneren, mikroporösen Porenvolumen V_{mic} und dem Volumen des unporösen Kohlenstoffskeletts V_{C} der Dichte $\rho_{\text{c}} = 2,06 \text{ g cm}^{-3}$ und Probenmasse m zusammen.^[205] Die daraus erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Strukturelle Eigenschaften der fünf synthetisch hergestellten amorphen Kohlenstoffpulver (C1 – C5) und des kommerziell erhältlichen Flammrußes.

	C1	C2	C3	C4	C5	FR
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	717	734	755	742	765	28
$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,271	0,267	0,275	0,245	0,229	nb
$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	12,9	38,3	56,4	120,2	191,8	28
d / nm	352	118	81	37	22	104

Der Flammruß besitzt keine Mikroporen, weshalb die gemessene spezifische Oberfläche durch die externe Oberfläche der Partikelaggregate generiert wird. Sowohl S_{ext} als auch der mittlere Partikeldurchmesser sind dabei vergleichbar mit C2. Der Flammruß eignet sich daher besonders gut als Referenzmaterial mit geringer spezifischer BET-Oberfläche.

5.2 STRUKTUR DES NEGATIVEN AKTIVMATERIALS

Zur Aufklärung des Einflusses der Kohlenstoffstruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften negativer Blei-Kohlenstoff Aktivmassen wurden Blei-Kohlenstoff-Elektroden mit jeweils 1,6 Gew.-% Kohlenstoffanteil gefertigt. Die Herstellung der negativen Elektroden erfolgte für alle sechs Kohlenstoffmaterialien unter identischen Bedingungen. Der Anteil an verwendetem Wasser und Ligninsulfonat wurde bewusst konstant gehalten, um sicherzustellen, dass sämtliche Oberflächeneffekte einzig durch das

variierende Kohlenstoffpulver bedingt sind. Detaillierte Informationen zur Zusammensetzung und zum Mischprozess des Aktivmaterials, sowie der Fertigung der Elektroden sind Kapitel 8.1 des Experimentalteils ab Seite 153 zu entnehmen.

Die Analyse der erhaltenen Blei-Kohlenstoff-Elektroden erfolgt anhand von REM-Aufnahmen der formierten und vollgeladenen Elektroden. In Abbildung 29 sind exemplarisch für jede Additiv-Variante eine Nahaufnahme des Kohlenstoffeinbaus in das Aktivmaterial dargestellt und ausgewählte Partikel als Hilfestellung graphisch markiert. Die Kohlenstoffe C1 und C2 liegen feinverteilt in der Elektrode vor, das umliegende Bleiskelett zeigt für alle Proben eine ähnliche Struktur. Die Aufnahmen mit den Kohlenstoffadditive C3 bis C5 zeigen zudem, dass die Primärpartikel mit kleiner werdenden Partikelgrößen verstärkt agglomerieren. Die Scherkräfte im Pastenmischprozess reichen folglich nicht aus, um die Primärpartikel vollständig voneinander zu trennen. Mit Agglomeraten von teilweise über $1\ \mu\text{m}$ stellt die Aktivmasse mit Kohlenstoffadditiv C5 den Extremfall dar. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass im herkömmlichen, industriellen Mischprozess von Bleipasten stets Agglomerate im Falle von Kohlenstoffadditiven mit geringen Primärpartikelgrößen vorliegen. Ein Blick in die Literatur und der dort gezeigten Mikroskopaufnahmen bestärkt diese Annahme.^[73,94] Ob solche Agglomerate einen nachteiligen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der Elektroden haben, ist jedoch nicht bekannt und soll unter anderem im nächsten Abschnitt analysiert werden.

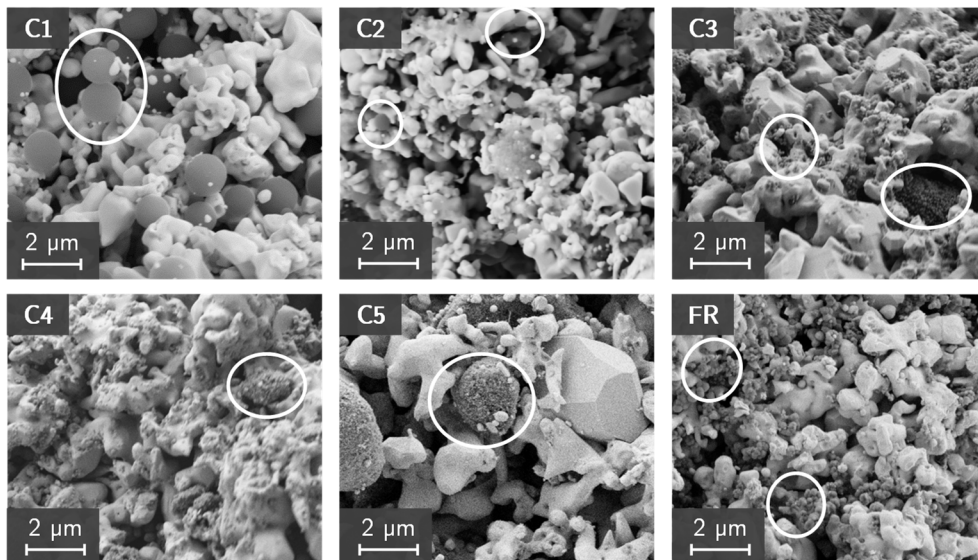


Abbildung 29: REM-Aufnahmen des formierten, negativen Aktivmaterials mit den fünf unterschiedlichen synthetisierten Kohlenstoffzusätzen C1 bis C5, sowie dem kommerziellen Flammruß (FR).

5.3 STROM-POTENTIAL-CHARAKTERISTIK DER BLEI-KOHLNSTOFF ELEKTRODEN

Obwohl die Zyklovoltammetrie eine äußerst leistungsfähige Analyseverfahren für elektrochemisch aktive Materialien ist, wird sie sehr selten für die Charakterisierung von Aktivmaterial von Blei-Säure-Batterien eingesetzt. Hintergrund ist neben der Notwendigkeit teurer Potentiostaten vor allem die hohe Sensibilität und Komplexität der Methodik. Dies führt dazu, dass bis zum jetzigen Zeitpunkt kein tiefgehendes Verständnis über den Zusammenhang der Strom-Spannungs-Charakteristik negativer und positiver Aktivmassen und der Performance entsprechender Batterietests existiert. Stattdessen beschränkt sich die Fachwelt oftmals auf Materialscreenings mittels Batterietests, ohne das Aktivmaterial separat elektrochemisch zu charakterisieren.

In diesem Kapitel soll erstmals gezeigt werden, dass es unter Berücksichtigung weniger experimenteller Randbedingungen möglich ist, negative Elektroden mittels Zyklovoltammetrie reproduzierbar zu vermessen und einen Einfluss von Aktivmaterialzusätzen auf die elektrochemische Aktivität der Elektrode sichtbar zu machen. Hierzu werden kleine Labortestzellen verwendet, die in Form eines Drei-Elektroden-Aufbaus (siehe Abschnitt 3.1.1) geschaltet werden. Die Zellen beinhalten eine negative Blei-Kohlenstoffelektrode (Arbeitselektrode) mit etwa 10 cm² geometrischer Oberfläche und zwei überdimensionierte, positive Elektroden (Gegenelektrode) sowie eine Ag/Ag₂SO₄-Referenzelektrode. Ihre nominelle Ladungsmenge⁸ beträgt etwa 1 Ah. Weitere Details zum Aufbau der Testzellen sind dem Experimenterteil ab Seite 155 zu entnehmen.

5.3.1 ZYKLOVOLTAMMETRIE AN NEGATIVEN BLEI-KOHLNSTOFF ELEKTRODEN

Entscheidend für die Aussagekraft des Zyklovoltammogramms (CV) sind ein definierter Ladezustand der Elektrode und die genaue Kontrolle von Säurekonzentration und Temperatur, da bereits geringe Abweichungen zu signifikanten Änderungen der Gleichgewichtspotentiale und Aktivitäten führen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit sämtliche Messungen an frischen, vollgeladenen Elektroden durchgeführt, welche dadurch einen vernachlässigbaren Anteil an Bleisulfat aufweisen und eine homogene, und definierte Säuredichte über die gesamte Elektrodenfläche besitzen.

⁸ Als nominelle Ladungsmenge wird die umgesetzte Ladung der Zelle bei einer 20-stündigen Entladung (Entladeschlussspannung von 1,75 V) bezeichnet (engl. nominal capacity).

In Abbildung 30 sind exemplarisch mehrere CVs aufgetragen, welche an einer negativen Blei-Kohlenstoff-Elektrode gemessen wurden. Dargestellt durch die schwarze Linie sind die ersten zehn Zyklen im Potentialbereich zwischen $-1,5\text{ V}$ und $-1,0\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ bei einem Spannungsvorschub von 10 mV s^{-1} . Das Startpotential des CVs entspricht dem Ruhepotential der Elektrode, welches durch das Gleichgewichtspotential der Hauptreaktion Pb/PbSO_4 bestimmt wird. Dieses liegt bei Raumtemperatur und einer verwendeten Säuredichte von $1,28\text{ g cm}^{-3}$ bei etwa $-1,00\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Der Spannungsvorschub erfolgt zunächst in negative Richtung, wodurch die Elektrode faktisch geladen wird. Hierdurch entsteht eine kathodische Stromwelle durch die Reduktion des minimal vorhandenen Bleisulfats. Durch weitere Verringerung des Elektrodenpotentials kommt es ab etwa $-1,3\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ zum Einsetzen der Wasserstoffentwicklung (HER), beobachtbar in Form eines exponentiell ansteigenden kathodischen Strombeitrags. In diesem Moment ist eine vermehrte Blasenbildung an der Elektrode zu beobachten. Die Umkehr des Spannungsvorschubs bei $-1,5\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ führt schließlich zu einer Reduzierung der Gasentwicklung und ab einem Wert von etwa $-1,1\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ zur Messung eines anodischen Stroms, hervorgerufen durch die Oxidation des Bleis zu Bleisulfat. Bei Erreichen des Startpotentials wird die Spannungsänderung wiederum umgekehrt und die Elektrode erneut geladen. Eine weitere Erhöhung des Elektrodenpotentials ist an dieser Stelle nicht ratsam, da aufgrund des exponentiellen Stromanstiegs durch die Bleioxidation verbunden mit der Elektrodengröße zu hohe Stromdichten generiert würden.

Das fast vollständige Überlappen aller zehn Zyklen verdeutlicht die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Messung. Einzig der erste Zyklus hat zu Beginn eine leicht veränderte Form, aufgrund der Reduktion eines noch undefinierten Anteils an Bleisulfat. Bei genauer Betrachtung des CVs fällt zudem eine Stromdifferenz zwischen Hin- und Rücklauf auf. Wie im Grundlagenteil beschrieben, ist dies ein Hinweis auf eine kapazitive Ladung der elektrolytischen Doppelschicht. Um dies nachzuweisen ist die Potentialvorschubgeschwindigkeit im mittleren Potentialbereich zwischen 1 mV s^{-1} und 100 mV s^{-1} variiert worden. Die erhaltenen CVs sind ebenfalls in Abbildung 30 farblich aufgetragen. Der Theorie entsprechend führt eine Erhöhung der Scan-Rate zu einer Erhöhung der Ströme, wobei der lineare Zusammenhang ein Beweis für den kapazitiven Charakter des zugrundeliegenden Prozesses ist. So bewirkt eine Verdopplung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} (grün) auf 100 mV s^{-1} (blau) beispielsweise eine Verdopplung des Stroms von im Mittel 20 mA(Ah)^{-1} auf 40 mA(Ah)^{-1} .

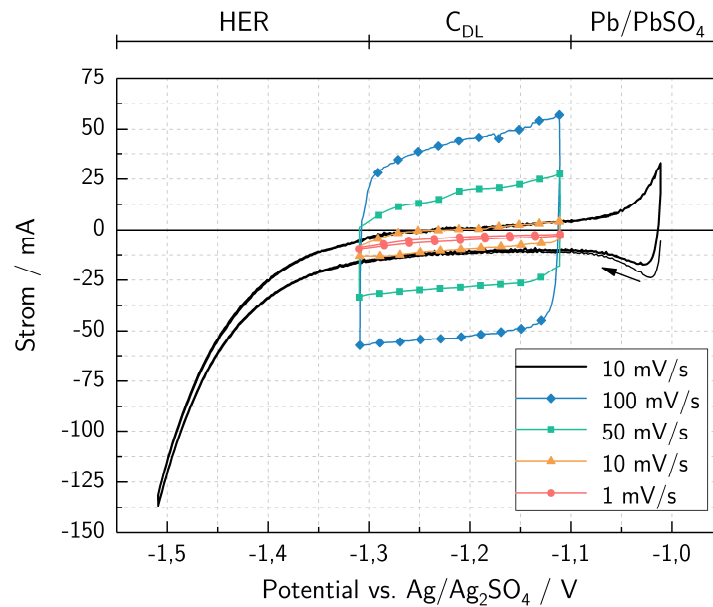


Abbildung 30: Dargestellt in schwarz: Strom-Potential-Zusammenhang einer geladenen negativen Elektrode im Potentialbereich zwischen der Hauptreaktion der Elektrode (Pb/PbSO_4) bei $-1,0 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ und der Wasserstoffentwicklung (HER) bei $-1,5 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt 10 mV s^{-1} . Dargestellt in Farbe: Strom-Potential-Zusammenhang im Doppelschichtbereich (C_{DL}) für unterschiedliche Potentialvorschubgeschwindigkeiten zwischen 1 mV s^{-1} und 100 mV s^{-1} .

Außerdem fällt auf, dass sämtliche CVs im Doppelschichtbereich nicht symmetrisch zur x-Achse verlaufen, sondern stets einen negativen Stromuntergrund von knapp -2 mA besitzen. Vor allem bei langsamer Änderung des Potentials von 1 mV s^{-1} (rote Kurve) wird dies offensichtlich. Da dieser Strombeitrag annähernd potentialunabhängig auftritt, muss es sich um eine diffusionslimitierte Reduktion handeln. Eine diffusionslimitierte Bleireduktion kann an dieser Stelle weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Elektrode vollgeladen ist und der Untergrundstrom über alle CVs hinweg konstant bleibt. Wie im Grundlagenteil auf Seite 37 beschrieben, kommt deshalb einzig die Sauerstoffreduktion (ORR) in Frage. Der an der positiven Elektrode durch Überladung entstehende Sauerstoff geht hierbei teilweise in Lösung und diffundiert zur negativen Elektrode, an welcher er zu Wasser reduziert wird. Eine Abschätzung des diffusionsbedingten Grenzstroms unter Zuhilfenahme des ersten Fick'schen Gesetzes ergibt ca. $69 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei einem angenommenen Abstand von 1 mm zwischen positiver und negativer Elektrode.⁹ Bezogen auf die Elektrodengröße von gut 20 cm^2 (unter

⁹ Der maximale Diffusionsgrenzstrom $j_{\text{diff}} = dQ \cdot dt^{-1} = dn \cdot dt^{-1} \cdot z \cdot F$ kann mithilfe der maximalen Teilchenstromdichte J aus dem ersten Fick'schen Gesetz durch

Berücksichtigung von Vorder- und Rückseite) resultiert ein Gesamtstrom von etwa $-1,4 \text{ mA}$, welcher in der Größenordnung des hier gemessenen Untergrundstroms liegt.

Insgesamt können demnach vier unterschiedliche elektrochemische Prozesse durch das Zyklovoltammogramm einer negativen Elektrode beobachtet werden: Die irreversible Nebenreaktionen HER und ORR, die Ladung der elektrolytischen Doppelschicht sowie die reversible Redoxreaktion Pb/PbSO_4 . An diesem Punkt stellt sich die Frage, ob eine Variation der Aktivmaterialzusammensetzung durch unterschiedliche Kohlenstoffadditive die Strom-Spannungs-Charakteristik messbar beeinflusst. Gerade in Hinblick auf die Anwendung von Blei-Kohlenstoff-Elektroden wäre eine Methode zur Beurteilung der elektrochemischen Aktivität der negativen Elektrode in Bezug auf das verwendete Kohlenstoffadditiv wünschenswert. Aus diesem Grund wurden mithilfe der in Kapitel 0 charakterisierten, negativen Blei-Kohlenstoff-Elektroden Labortestzellen gebaut und mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Für eine ausreichend große Stichprobe wurden für jeden der fünf C-Kohlenstoffe, sowie der Referenzmischung mit Flammruß, jeweils drei Laborzellen assembliert und getestet. In Abbildung 31 sind die jeweils zehnten Zyklen der insgesamt 18 Blei-Kohlenstoff-Elektroden aufgetragen.

Jedes CV ist entsprechend des verwendeten Kohlenstoffzusatzes eingefärbt. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Größen der Elektroden sind die Ströme auf die nominelle Ladungsmenge der jeweiligen Elektroden normiert. Der deutlichste Unterschied im Strom-Spannungs-Zusammenhang der jeweiligen Elektroden ist in der Aktivität der HER zu beobachten. Hier variieren die kathodischen Strombeträge um mehrere Größenordnungen. Die relativen Abweichungen innerhalb dreier Elektroden aus demselben Aktivmaterial sind bis auf eine Messung mit Kohlenstoff C4 vernachlässigbar klein. Neben der HER lassen sich leichte Differenzen der Stromwelle der Bleisulfat-Reduktion beobachten, sowie, bei genauerer Analyse, im Bereich der Doppelschichtladung. In den drei nachfolgenden Abschnitten soll jeder dieser drei Potentialbereiche separat diskutiert werden.

$J = dn \cdot dt^{-1} = -D \cdot c_{\text{sat}} \cdot d^{-1}$ bestimmt werden. Die Diffusivität D von Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure beträgt laut Literatur $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und die Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur $c_{\text{sat}} = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$.^[76,77] d ist der Transportweg, welcher in unserem Fall der Abstand zwischen den Elektroden von etwa 1 mm ist.

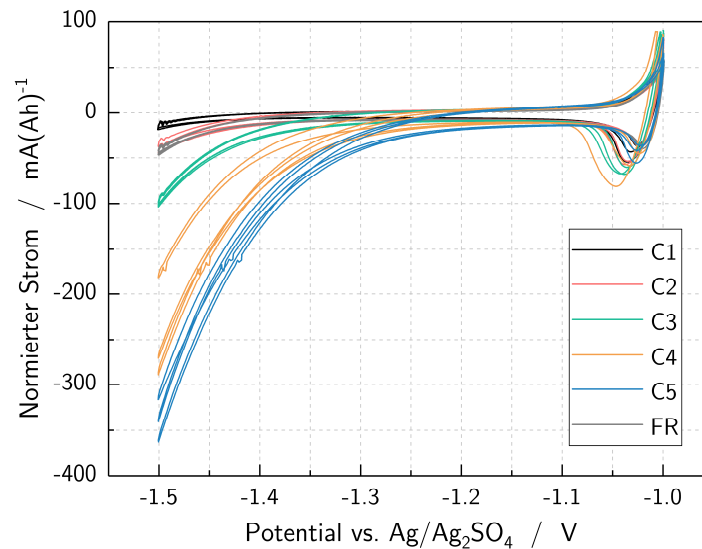


Abbildung 31: Zyklovoltammogramme von insgesamt drei negativen Elektroden pro jeweiligem Kohlenstoffadditiv im Potentialbereich zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung und dem Gleichgewichtspotential der Pb/PbSO₄-Reaktion. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt 10 mV s⁻¹, die Ströme sind auf die nominelle Ladungsmenge C_N der jeweiligen Elektrode normiert.

5.3.2 WASSERSTOFFENTWICKLUNG

Die Wasserstoffüberspannung hängt signifikant vom Kohlenstoffzusatz ab. Um ein tieferes Verständnis zu erlangen, sind in Abbildung 32a die Strom-Potential Zusammenhänge im Potentialbereich der HER in Form der Tafel-Auftragung dargestellt. Die Kurven entsprechen dem gemittelten Stromfluss aus Vor- und Rücklauf des zehnten Zyklus je Elektrode aus Abbildung 31. Auf diese Weise wird der Anteil der elektrolytischen Doppelschicht korrigiert.

Wie zu erwarten, liegt bei allen Messungen entsprechend Gleichung (17) ein annähernd lineares Verhalten in der Tafelauftragung vor. Die Ströme der Elektroden mit dem jeweils gleichen Kohlenstoffzusatz stimmen sehr gut überein. Dabei nimmt die Menge an Strom mit kleiner werdenden Kohlenstoffpartikeln zu. Eine Bestimmung der Tafelsteigungen erfolgt im Bereich zwischen -10 mA(Ah)^{-1} und -100 mA(Ah)^{-1} und wird in Tabelle 3 zusammengefasst. Alle Elektroden weisen eine Tafelsteigung zwischen 140 mV dec^{-1} und 180 mV dec^{-1} auf und liegen damit über dem theoretisch zu erwartenden Wert von 118 mV dec^{-1} für die HER auf metallischem Blei (siehe Kapitel 3.1.2). Die erhöhten Tafelsteigungen sind ein typisches Phänomen beim Vermessen von endlich großen, porösen Elektroden. In diesem Fall liegt oftmals keine rein kinetisch limitierte Reaktion vor, sondern eine, die zusätzlich durch Massentransporteffekte beeinträchtigt

wird. So kommt es, dass die Tafelsteigung mit zunehmender Aktivität der Elektroden und mit erhöhter externer Oberfläche der Kohlenstoffe immer flacher wird. Dies führt letztlich auch dazu, dass eine Bestimmung der Austauschstromdichte am thermodynamischen Gleichgewichtspotential der HER mithilfe einer Extrapolation aufgrund der verfälschten Tafelsteigungen nicht sinnvoll ist. Um dennoch einen quantitativen Vergleich der Aktivität in Bezug auf die Kohlenstoffstruktur herzustellen, werden die Ströme an einem definierten Potential verglichen. In Abbildung 32b sind hierzu die Ströme bei $-1,5 \text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ gegenüber der durch das Kohlenstoffadditiv maximal zur Verfügung gestellten externen Oberfläche $S_{ext,C}$ pro nomineller Ladungsmenge C_N aufgetragen.¹⁰

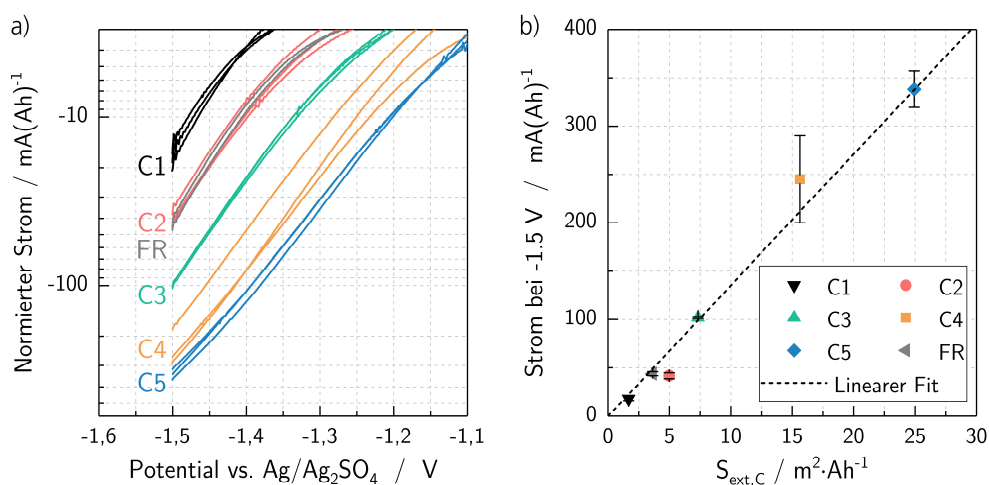


Abbildung 32: Tafel-Auftragung der CVs aus Abbildung 31 im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung (a) und der Zusammenhang zwischen der Stromstärke bei $-1,5 \text{ vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ und der externen Kohlenstoffoberfläche pro nomineller Ladungsmenge C_N der Elektrode.

Der lineare Zusammenhang zwischen Gasungsstrom und externer Kohlenstoffoberfläche, der mithilfe einer Regressionsgeraden verdeutlicht wird, lässt insgesamt zwei Schlüsse zu. Erstens besteht eine direkte Proportionalität zwischen der externen Oberfläche des Kohlenstoffs und der Wasserstoffentwicklung. Eine Verdopplung von $S_{ext,C}$ führt zur Verdopplung der HER Aktivität. Zweitens kann darauf geschlossen werden, dass die HER im betrachteten Potentialbereich beinahe ausschließlich auf der externen Oberfläche

¹⁰ Die Umrechnung von S_{ext} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ auf $S_{ext,C}$ in $\text{m}^2 (\text{Ah})^{-1}$ erfolgt unter der Annahme, dass pro Amperestunde etwa $0,13 \text{ g}$ Kohlenstoffadditiv im Aktivmaterial verteilt sind. Der Faktor $0,13 \text{ g} (\text{Ah})^{-1}$ ergibt sich aus der Zusammensetzung der Aktivmasse, welche nach der Reifung zu etwa $1,8 \text{ Gew.-%}$ aus Kohlenstoffadditiv besteht, und der empirisch bestimmten, spezifischen Ladungsdichte des negativen Aktivmaterials von $0,14 \text{ Ah g}^{-1}$.

der Kohlenstoffadditive stattfindet, da die Regressionsgerade eine Ursprungsgerade ist. Ohne Kohlenstoffoberfläche ist der Gasungsstrom vernachlässigbar gering. Dies bedeutet gleichzeitig, dass neben der Blei-Oberfläche auch die Oberfläche der Mikroporen des Kohlenstoffs keine Rolle spielt. Letzteres kann zusätzlich aus der Tatsache erschlossen werden, dass sich der Flammruß trotz nicht vorhandener Mikroporen perfekt in die Messreihe einfügt.

Tabelle 3: Elektrochemische Eigenschaften des negativen Aktivmaterials mit den sechs verschiedenen Kohlenstoffadditiven C1 – C5 und FR.

Additiv	S_{ext} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{BET} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{ext,C}$ in $\text{m}^2 (\text{Ah})^{-1}$	Tafel- Steigung in mV dec^{-1}	Strom bei -1.5 V in $\text{mA} (\text{Ah})^{-1}$
C1	12,9	717	1,7	152 ± 8	-18 ± 2
C2	38,3	734	5,0	153 ± 3	-42 ± 3
C3	56,4	755	7,3	160 ± 2	-102 ± 1
C4	120,2	742	15,6	171 ± 1	-235 ± 54
C5	191,8	765	24,9	180 ± 3	-338 ± 19
FR	28	28	3,6	143 ± 5	-44 ± 2

Die Tatsache, dass die Mikroporen nicht zur Wasserstoffentwicklung beitragen, ist zunächst überraschend. Wie bereits im Grundlagenteil auf Seite 60 beschrieben ist, wird bei Kohlenstoffen mit höheren spezifischen Oberflächen prinzipiell eine gesteigerte elektrochemische Aktivität gemessen. Gerade durch einen ausgeprägten Anteil an Mikroporen können dabei beispielsweise bei Aktivkohlen sehr hohe spezifische Doppelschichtkapazitäten beobachtet werden.^[168,170] Die allgemeine Schlussfolgerung der genannten Veröffentlichungen lautet stets, dass Mikroporen vom wässrigen Elektrolyten benetzt werden können und somit auch elektrochemische Prozesse in diesen ablaufen. Im Grundlagenteil ist allerdings auch beschrieben, dass es einen Unterschied in der Aktivität der mikroporösen Oberfläche und der äußeren, also meso- und makroporösen Oberfläche gibt.^[173] So erreicht beispielsweise die Aktivität der Sauerstoffreduktion in alkalischer Lösung bereits bei sehr geringen spezifischen Oberflächen von etwa $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ihr Maximum und ist in diesem speziellen Fall ebenso unabhängig von den Mikroporen.^[169] Eine allgemeingültige Erklärung des Beitrags der Mikroporen zu elektrochemischen Prozessen ist offensichtlich nicht möglich. Vielmehr ist davon auszugehen, dass je nach

elektrochemischem System und je nach Präparation der Kohlenstoffelektroden der Beitrag der Mikroporen einen mehr oder weniger großen Einfluss hat.

Die hier beobachtbare Unabhängigkeit zwischen HER und Mikroporosität, legt den Verdacht nahe, dass die Mikroporen der Kohlenstoffe bei Verwendung in negativen Blei-Elektroden nahezu vollständig inaktiv sind. Eine Aufklärung dieses Effekts kann an dieser Stelle nicht gegeben werden, jedoch mögliche Ursachen im Folgenden diskutiert werden.

Eine Möglichkeit für die Inaktivität der Mikroporen ist die Blockade derselben durch andere Bestandteile des Aktivmaterials. Eine Ablagerung von Blei in Mikroporen ist aufgrund der Partikelgröße des Bleis allerdings nicht möglich, eine elektrolytische Abscheidung während der Formation, welche die Poren vollständig schließt, ist ebenfalls auszuschließen. Eine solche Abscheidung müsste in den REM-Aufnahmen aus Abbildung 29 in Form abgeschiedenen Bleis auf den Kohlenstoffpartikeln beobachtbar sein, was nicht der Fall ist (vergleiche hierzu auch Kapitel 6). Jedoch ist denkbar, dass während des Mischprozesses des Aktivmaterials das oberflächenaktive Ligninsulfonat den Kohlenstoff vollständig passiviert und dabei die Mikroporen verschließt. Aufgrund des linearen Verlaufs der HER-Aktivität gegenüber S_{ext} müssten demnach allerdings sämtliche Kohlenstoffe vollständig passiviert werden. Ob dies selbst im Fall hoher externer Oberflächen der Fall ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Die Untersuchung von Blei-Kohlenstoff-Elektroden mit unterschiedlichem Anteil an Ligninsulfonat könnten hier weiter aufklären sowie Adsorptionsmessungen von Ligninsulfonat an Kohlenstoff.

Eine weitere Erklärung für die Inaktivität der Mikroporen kann die fehlende Benetzung mit Elektrolyt sein. Dies steht zwar teilweise im Widerspruch zu den Beobachtungen in der oben genannten Literatur, in welcher nachweislich die Mikroporen von Aktivkohle in verdünnter Schwefelsäure benetzt werden konnten.^[170] Da allerdings während der Überladung der hier diskutierten Blei-Kohlenstoff-Elektroden dauerhaft Wasserstoff an der Grenzfläche Kohlenstoff/Elektrolyt erzeugt wird, ist denkbar, dass der Elektrolyt durch Gasbildung aus den Mikroporen verdrängt wird. Der entstehende Wasserstoff könnte aufgrund seiner geringen Löslichkeit bereits innerhalb der Pore übersättigen und die Kavität deaktivieren. Ein Nachweis dieser These wäre möglich indem die Abhängigkeit zwischen Doppelschichtkapazität und BET aus genannter Literaturstelle unter Wasserstoffentwicklung nachgestellt wird.

Wird hingegen von einer vollständigen Benetzung der Poren ausgegangen, stellt sich die Frage, ob die Mikroporen mit einem Durchmesser von kleiner 2 nm, genügend Raum zur

Nachlieferung der Reaktionsteilnehmer bieten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Ionen und Moleküle nur bis zu einem gewissen Radius in Mikroporen gelangen können.^[206] Lormann und Co-Autoren untersuchten beispielsweise mikroporöse Kohlenstoff-Xerogele, welche sehr ähnlich zu den hier verwendeten Kohlenstoffen sind. Sie stellten fest, dass Kationen nur bei ausreichend kleinen Hydrathüllen zur elektrochemischen Aktivität beitragen.^[207] Im hier diskutierten Fall der Wasserstoffentwicklung ist dies allerdings nicht anzunehmen. Anders als alle übrigen Kationen können Protonen im Wässrigen durch Hopping-Prozesse transportiert werden, beschrieben durch den Grotthuss-Mechanismus.^[208,209] Solange die Mikroporen mit Wasser benetzt sind kann unabhängig des Porenradius ein Protonentransport stattfinden. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass der Protonen-Transport innerhalb von Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von unter 1 nm stattfindet.^[210,211]

5.3.3 DOPPELSCHICHTKAPAZITÄT

Der Potentialbereich zwischen HER und Pb/PbSO₄-Reaktion eignet sich zur Untersuchung der elektrolytischen Doppelschicht, da hier die Ströme der faradayschen Reaktionen sehr gering sind. Durch hohe Potentialvorschubgeschwindigkeiten lässt sich zudem der kapazitive Anteil noch deutlicher von den langsameren Redoxreaktionen separieren (siehe Grundlagenteil ab S.15). Um den Einfluss der Kohlenstoffe auf die elektrolytische Doppelschicht genauer herauszuarbeiten, wurden aus diesem Grund Zyklovoltammogramme der 18 Elektroden im Potentialbereich zwischen etwa -1,3 V und -1,1 V vs. Ag/Ag₂SO₄ bei 100 mV s⁻¹ Spannungsvorschub aufgenommen. In Abbildung 33a ist für jedes Kohlenstoffadditiv jeweils ein CV dargestellt. Die Kurvenform entspricht einem Parallelogramm, welches typisch für die Strom-Potential-Charakteristik eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators ist.¹¹ Dabei gilt: Der Unterschied im Stromfluss zwischen Hin- und Rücklauf ist direkt proportional zur elektrochemischen Doppelschichtkapazität der Elektrode.

Offensichtlich beeinflusst die externe Kohlenstoffoberfläche die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht signifikant. Für einen absoluten Vergleich wurde die spezifische differentielle Doppelschichtkapazität C_{DL} nach Gleichung (9) berechnet und

¹¹ Im Gegensatz zum idealen Doppelschichtkondensator verlaufen die Kurven nicht parallel zur Potentialachse sondern weisen aufgrund von faradayschen Nebenreaktionen eine leichte Steigung auf. In hier vorliegendem Fall führt die im letzten Abschnitt diskutierte HER zu einer anwachsenden Steigung im CV mit zunehmender externer Oberfläche von C1 bis C5.

auf die nominelle Ladungsmenge der Elektrode normiert in Abbildung 33b aufgetragen.¹² Grundsätzlich haben sämtliche Blei-Kohlenstoff-Elektroden eine nahezu potentialunabhängige spezifische differentielle Doppelschichtkapazität. Der leichte Anstieg der C_{DL} für höhere Potentiale ist in der Überlagerung mit den faradayschen Nebenreaktionen (HER und Pb-Reduktion) begründet, die eine sogenannte Pseudokapazität generieren. Die statistische Streuung der drei Testelektroden je Kohlenstoff ist sehr gering und erlaubt eine Unterscheidung in Bezug auf das Additiv. In Abbildung 33c ist der mittlere C_{DL} -Wert bei $-1,2\text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ für alle Kohlenstoffe gegenüber der externen Kohlenstoffoberfläche pro nomineller Ladungsmenge dargestellt. Die Elektrode mit der geringsten spezifischen Oberfläche (C1) hat eine C_{DL} von etwa 400 mF (Ah)^{-1} . Durch Erhöhen der externen Oberfläche kann sie im Fall von C5 auf über 900 mF (Ah)^{-1} gesteigert und mehr als verdoppelt werden.

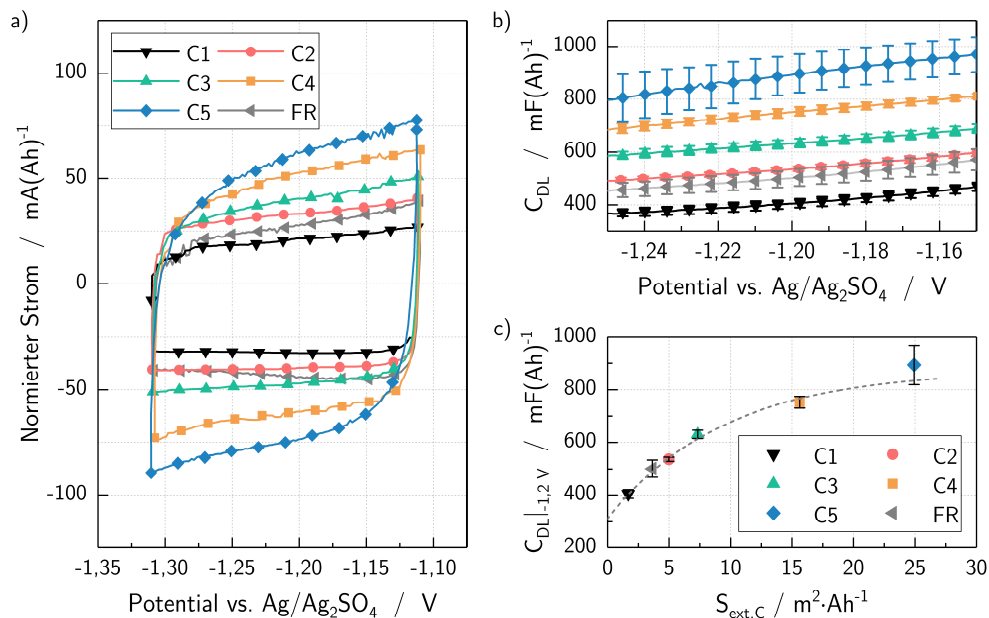


Abbildung 33: a: Zyklovoltammogramme des Doppelschichtbereichs negativer Elektroden in Abhängigkeit des eingesetzten Kohlenstoffzusatzes. Der Spannungsvorschub beträgt 100 mV s^{-1} , die Ströme sind auf die nominelle Ladungsmenge der jeweiligen Elektrode normiert. b: berechnete spezifische differentielle Doppelschichtkapazität C_{DL} im entsprechenden Potentialbereich. c: C_{DL} bei $-1,2\text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ in Abhängigkeit der spezifischen externen Kohlenstoffoberfläche pro nomineller Ladungsmenge. Die gestrichelte Linie dient als Guide-to-the-eye.

¹² Als spezifischer Doppelschichtstrom i_c wird die Differenz des normierten Stromwerts von Hinlauf und Rücklauf beim entsprechenden Potential verwendet.

Wie bereits bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion ist auch für die C_{DL} die externe Oberfläche des Kohlenstoffs der entscheidende Parameter. Die Mikroporen haben auch hier keinen signifikanten Einfluss, was mithilfe der Referenzmessung mittels Flammruß zusätzlich bewiesen wird. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt ausführlich diskutiert, muss davon ausgegangen werden, dass die Mikroporen entweder nicht benetzt werden, oder nicht für die Ionen zugänglich sind. Im Gegensatz zur HER zeigt sich bei der C_{DL} jedoch eine Sättigung bei hoher externer Oberfläche, eingezeichnet durch die gestrichelte Hilfslinie in Abbildung 33c. Eine anfängliche Steigerung von S_{ext} ist zunächst direkt proportional zur C_{DL} (C1 bis C3), wobei pro Quadratzentimeter an externer Kohlenstoffoberfläche eine Doppelschichtkapazität von etwa $4 \mu\text{F}$ erzeugt wird. Ab etwa $10 \text{ m}^2 (\text{Ah})^{-1}$ (C4 und C5) ist der weitere Anstieg nicht länger proportional zu S_{ext} und die Kurve flacht ab. Die flächenbezogene Doppelschichtkapazität im linearen Bereich von $4 \mu\text{F cm}^{-2}$ stimmt gut mit aus der Literatur bekannten Werten für reine Kohlenstoffelektroden überein. Bei diesen werden üblicherweise Doppelschichtkapazitäten zwischen $3 \mu\text{F cm}^{-2}$ und $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ gemessen. Der genau Wert hängt von der Leitfähigkeit und Oberflächenterminierung des Kohlenstoffs ab.^[101] Für amorphe Kohlenstoffpulver ist meist die geringere Ladungsträgerdichte im Material der limitierende Faktor, wodurch Werte von etwa $5 \mu\text{F cm}^{-2}$ erhalten werden.^[131,157,212]

Eine Erklärung für die Sättigung der C_{DL} bei höherer S_{ext} kann die Agglomeration der Kohlenstoffpartikel sein. Vor allem im Fall der sehr kleinen Partikel C4 und C5 ist dies in den REM-Bildern in Abbildung 29 sichtbar. Liegen die Primärpartikel in derart großen Agglomeraten vor, bildet sich in Summe eine kleinere elektrolytische Doppelschicht pro externe Oberfläche aus, da nicht alle Partikel gleich zugänglich sind. Soll die elektrolytische Doppelschicht durch äußerst kleine Kohlenstoffpartikel weiter verbessert werden, muss die Agglomeration prozesstechnisch beim Herstellen der Aktivmasse verhindert werden. Eine Vordispersierung der Kohlenstoffe in Wasser und Ligninsulfonat könnte eine Lösung sein.

Ein weiterer, entscheidender Unterschied im Vergleich zur HER ist der endliche Wert der C_{DL} bei verschwindender Kohlenstoffoberfläche. Eine lineare Extrapolation zu $S_{ext,C} = 0 \text{ m}^2 (\text{Ah})^{-1}$ in Abbildung 33c ergibt eine C_{DL} von etwa $350 \text{ mF} (\text{Ah})^{-1}$. Im Gegensatz zur HER, welche beinahe ausschließlich auf der Kohlenstoffoberfläche abläuft, bildet sich die elektrolytische Doppelschicht demnach an der Grenzfläche des gesamten negativen Aktivmaterials aus. Aus diesem Grund ist der relative Einfluss der Kohlenstoffoberfläche nicht ganz so stark ausgeprägt wie bei der HER, da das Bleiskelett der Elektrode bereits einen signifikanten Anteil an Doppelschichtkapazität liefert. Der in

der Literatur angegebene Bereich der C_{DL} negativer, kommerzieller Bleielektroden liegt zwischen 400 mF (Ah)^{-1} und $1000 \text{ mF (Ah)}^{-1}$ belegt diese Beobachtung.^[213]

5.3.4 PB/PBSO₄-REAKTION

Auf den ersten Blick scheint die kathodische Stromwelle der Bleireduktion in Abbildung 31, welche der Ladereaktion der negativen Elektrode entspricht, vom verwendeten Kohlenstoff abzuhängen. Ein vergrößerter Ausschnitt des entsprechenden Potentialbereichs ist in Abbildung 34a dargestellt. Einige der Elektroden scheinen aktiver bzgl. der Reduktion von Bleisulfat zu sein, da sie eine höhere Peakstromdichte aufweisen. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass im Falle hoher Reduktionsströme ebenfalls stets eine Verschiebung der CVs hin zu geringeren Potentialen besteht. Die Ursachen für eine solche Abweichung in x-Richtung können zum einen Ungenauigkeiten in den Ruhepotentialen der Referenzelektroden sein. Zum anderen ist es möglich, dass tatsächlich Unterschiede im Ruhepotential der Elektrode existieren, beispielsweise durch eine veränderte Säuredichte oder Aktivmaterialzusammensetzung. Da als Bedingung für den oberen Umkehrpunkt ein Maximalstrom von 100 mA und ein maximales Potential von -1,0 V vs. Ag/Ag₂SO₄ definiert worden sind, findet die Spannungsumkehr grundsätzlich innerhalb der Oxidationsreaktion statt. Da die Stromdichte exponentiell vom Potential abhängt, ergibt sich somit eine hohe Sensitivität der maximalen Stromdichte gegenüber der Potentialmessung. Eine Abweichung von $\pm 5 \text{ mV}$ führt bereits zu einer signifikant veränderten Ladungsmenge während der Oxidation, wodurch der nachfolgende Reduktionspeak stark beeinflusst wird. Eine sinnvolle Analyse der Hauptreaktion der negativen Elektrode mittels Zyklovoltammetrie kann demnach erst dann sichergestellt werden, wenn sowohl die Säuredichte, als auch die Referenzelektrode eine Genauigkeit der Potentialmessung von unter $\pm 1 \text{ mV}$ erlauben.

Durch eine selektive Auswahl an CVs aus Abbildung 34a, die dieser Anforderung entsprechen und aus diesem Grund ähnliche maximale Oxidationsströme besitzen, lässt sich schließlich eine Abhängigkeit der Aktivität der Pb/PbSO₄-Redoxreaktion vom verwendeten Kohlenstoffadditiv diskutieren. In Abbildung 34b sind vier entsprechende Kurven aufgetragen, die das Aktivmaterial von vier der sechs unterschiedlichen C-Kohlenstoffe repräsentieren. Wie zu erkennen ist, sind die Kurven nahezu deckungsgleich, Abhängigkeiten der Aktivität der Pb/PbSO₄-Redoxreaktion von der Kohlenstoffoberfläche können nicht festgestellt werden. Die Lade- und auch Entladereaktion der negativen Elektrode wird demnach nicht signifikant durch das Additiv beeinflusst. Allerdings gilt diese Aussage zunächst nur für sehr geringe Ladungsumsätze im nahezu vollgeladenen Zustand der Elektrode.

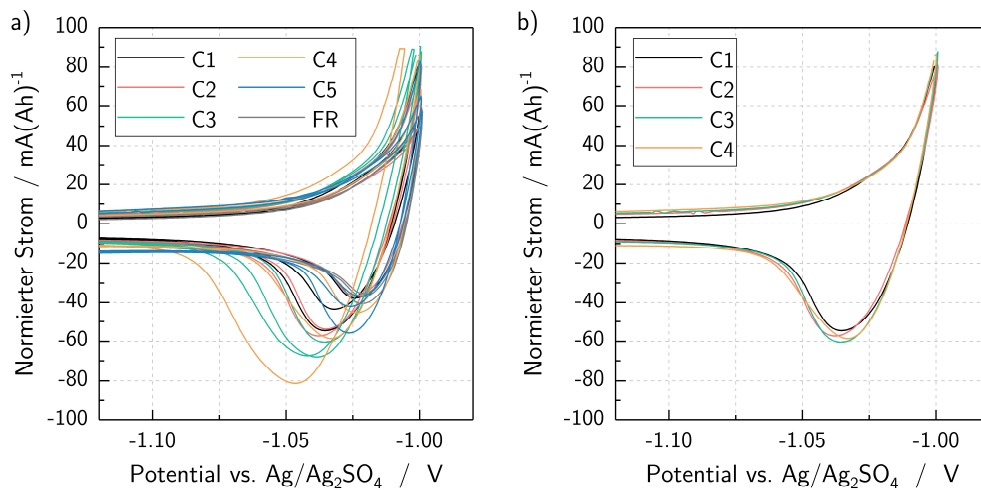


Abbildung 34: a: Vergrößerte Darstellung der CVs aus Abbildung 31 im Potentialbereich der Pb/PbSO₄-Reaktion. b: Darstellung von fünf ausgewählten CVs aus a, welche einen ähnlichen anodischen Maximalstrom im Umkehrpunkt aufweisen.

Um zu prüfen, inwiefern sich die Strom-Potential-Charakteristik bei reduziertem Ladezustand (engl. *state of charge*, kurz SOC) verändert, sind in Abbildung 35 CVs im teilgeladenen Zustand für Elektroden mit den Zusätzen C2, C3 und C4 dargestellt (10 mV s⁻¹ Spannungsvorschub). Die linke Abbildung zeigt zehn Zyklen einer Elektrode mit C3 als Additiv bei einem anfänglichen SOC von 80 %. Durch das Zyklieren im Potentialbereich zwischen Pb/PbSO₄-Gleichgewichtspotential und Wasserstoffentwicklung nimmt der Ladezustand mit jedem Zyklus zu und die Kurven verschieben zu geringeren kathodischen Strömen. Im rechten Bild sind für je drei SOC's die CVs für drei unterschiedliche Aktivmaterialmischungen dargestellt. Es gilt: Je niedriger der Ladezustand, desto mehr werden die CVs durch die reaktionslimitierte Reduktion von Bleisulfat überlagert. Eine Bestimmung der Doppelschichtkapazität ist aufgrund des sich zeitlich verringernden Reduktionsstroms nicht möglich. Soll der kapazitive Anteil festgestellt werden, müssen schnellere Messtechniken, wie die Impedanzspektroskopie, in Betracht gezogen werden.

Wie bereits bei 100 % SOC, lassen sich auch bei geringeren SOC's keine Abhängigkeiten des Kohlenstoffs auf die Bleisulfat-Reduktion beobachten. Die Maxima der Stromwellen in Abbildung 35b ergeben keinen Trend. Einzig die Wasserstoffentwicklung lässt Rückschlüsse auf die Kohlenstoffoberfläche zu. Wie bereits bei 100 % SOC nehmen die Ströme der HER auch für geringere SOC's mit steigender externen Kohlenstoffoberfläche zu. Zusätzlich kann beobachtet werden, dass für geringere SOC's die HER, relativ gesehen, schwächer wird. Die Überspannung der Wasserstoffentwicklung wird für kleiner werdende SOC's also immer größer. Zum einen liegt dies sehr wahrscheinlich an der

verringerten Säuredichte bei niedrigerem SOC, welche das Gleichgewichtspotential der HER zu negativeren Werten verschiebt. Zum anderen ist die elektrochemisch aktive Oberfläche für die HER bei geringeren SOC's ebenfalls kleiner, da ein Teil der sonst leitfähigen Bleioberfläche oxidiert und isolierend ist.

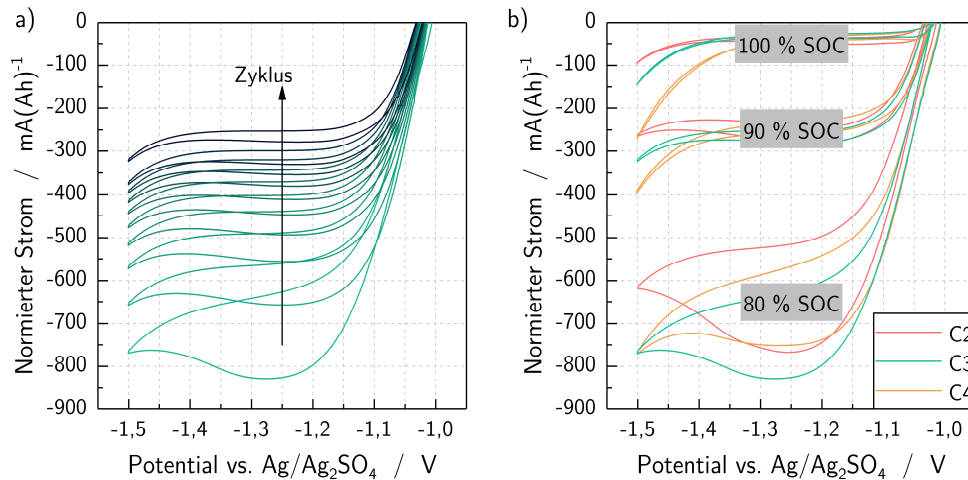


Abbildung 35: Zyklovoltammogramme im Potentialbereich zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung und dem Gleichgewichtspotential der Pb/PbSO₄-Reaktion bei unterschiedlichem Ladezustand. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit beträgt 10 mV s⁻¹, die Ströme sind auf die nominelle Ladungsmenge der jeweiligen Elektrode normiert. Links aufgetragen ist die Änderung der Strom-Spannungs-Charakteristik während zehn Zyklen, rechts die Abhängigkeit bezüglich des Kohlenstoffs bei drei ausgewählten Ladezuständen.

Der eindeutige Trend zwischen Wasserstoffentwicklung und externer Kohlenstoffoberfläche macht deutlich, dass die Messmethodik der Zyklovoltammetrie auch im teilgeladenen Zustand sinnvolle Ergebnisse liefert. Im Gegensatz zur Wasserstoffentwicklung weisen die hier dargestellten Ergebnisse jedoch keinen Einfluss des Kohlenstoffs auf die Hauptreaktion der Elektrode auf. Ob dies grundsätzlich der Fall ist, oder nur den Versuchsbedingungen geschuldet ist, bleibt an dieser Stelle noch offen. Im nächsten Kapitel soll deshalb der Ladestrom der Testzellen anhand der dynamischen Stromaufnahme weiter untersucht werden.

5.4 DYNAMISCHE STROMAUFNAHME

5.4.1 ABHÄNGIGKEIT ZUR KOHLENSTOFF-OBERFLÄCHE

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Kohlenstoffstruktur auf die dynamische Stromaufnahme (engl. *dynamic charge acceptance*, DCA) untersucht werden und der

Wirkmechanismus des Kohlenstoffs diskutiert werden. Durch Adaption des DCA Tests aus der europäischen Norm für Batterien für Mikrozyklen-Anwendungen^[10] (DIN EN 50342-6:2016-09) soll eine sinnvolle Brücke zwischen Forschung und Anwendung geschlagen werden. Der Test erfolgt an den in Kapitel 5.3 eingeführten Testzellen mit den sechs vorgestellten Kohlenstoffadditiven. Im Gegensatz zur zykovoltammetrischen Analyse in Kapitel 5.3 wird zur Untersuchung der dynamischen Stromaufnahme, wie auch in einer kommerziellen Bleibatterie, ein Zwei-Elektroden-Aufbau verwendet. Die Referenzelektrode dient zur Messung der Elektrodenpotentiale. Durch den asymmetrischen Zellaufbau mit einer stark überdimensionierten, positiven Elektrode (siehe S. 91 und S. 155) soll sichergestellt werden, dass die negative Blei-Kohlenstoffelektrode die Stromaufnahme begrenzt. Die Messung des Ladestroms erfolgt entsprechend der Norm, wobei alle definierten Spannungen an die 2 V-Einzelzelle angepasst werden müssen, das heißt sie werden mit einem Sechstel skaliert. Grundsätzlich bildet der Test drei verschiedene Ladeströme ab, deren gewichtete Summe die normalisierte, dynamische Stromaufnahme I_{DCA} nach folgender Gleichung ergibt:^[10]

$$I_{DCA} \left[\frac{\text{A}}{\text{Ah}} \right] = 0,512 \cdot \frac{I_c}{C_N} + 0,223 \cdot \frac{I_d}{C_N} + 0,218 \cdot \frac{I_r}{C_N} - 0,181 \quad (56)$$

Da der Ladestrom einer Bleielektrode stark von der vorliegenden Säurekonzentration und Kristallgröße des Bleisulfats abhängt, wird die Ladeakzeptanz auf drei unterschiedliche Weisen bestimmt. I_c ist der mittlere Ladestrom nach vorangegangener Ladung der Batterie, I_d der mittlere Ladestrom nach vorangegangener Entladung und I_r der mittlere Ladestrom bei einem einwöchigen, simulierten Fahrzyklus, der eine Start-Stopp-Betrieb mit regenerativem Bremsen abbilden soll. Jeder einzelne Strombeitrag wird dabei aus einer Summe von Ladepulsen ermittelt, welche jeweils bei einem SOC von etwa 80 % erfolgen. Der Ladestrom nach Ladehistorie I_c hat typischerweise wesentlich niedrigere Werte, unter anderem da im vorangegangenen Ladeschritt bereits kleine hochoberflächige Bleisulfatkristalle aufgelöst wurden und somit nur schwerer lösliche Kristalle im eigentlichen Test zur Verfügung stehen.^[74,214,215] Die Normalisierung durch Division der Ströme auf die nominelle Ladungsmenge C_N der Batterie erlaubt unterschiedliche Elektrodengrößen zu vergleichen.

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse der 18 Testzellen dargestellt. Dabei ist der Zusammenhang zwischen den drei unterschiedlichen Stromaufnahmen aus Gl. (56) sowie dem daraus errechneten DCA-Strom gegenüber der externen Kohlenstoffoberfläche pro nomineller Ladungsmenge C_N aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Farben erfolgt die Zuordnung zu den jeweiligen Kohlenstoffadditiven analog der vorangegangenen Unterkapitel. Das Verbinden der Messwerte macht deutlich, dass die Ladeströme durch

die externe Oberfläche des Kohlenstoffs signifikant beeinflusst werden. I_{DCA} beträgt je nach Kohlenstoffadditiv zwischen $0,2 \text{ A(Ah)}^{-1}$ (C1) und $0,7 \text{ A(Ah)}^{-1}$ (C5). Mit Ausnahme von I_c ist für die unterschiedlich bestimmten Ströme eine sehr ähnliche Abhängigkeit zu erkennen. Beginnend bei einer minimalen $S_{ext,C}$ von etwa $2 \text{ m}^2(\text{Ah})^{-1}$ (C1) steigt die Stromaufnahme bis zu einer externen Kohlenstoffoberfläche von $7 \text{ m}^2(\text{Ah})^{-1}$ linear an (C3). Im Fall von I_d und I_r ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von etwa $0,1 \text{ A m}^{-2}$, für I_{DCA} einer von $0,04 \text{ A m}^{-2}$. Ein weiteres Erhöhen von $S_{ext,C}$ äußert sich in einem abflachenden Verlauf mit geringerer Steigung. Dabei hat die mikroporöse Kohlenstoffoberfläche, wie schon bei der elektrochemischen Analyse der Wasserstoffentwicklung und der Doppelschichtkapazität C_{DL} , keinen entscheidenden Einfluss. Im Fall der Elektroden mit Flammruß als Additiv werden ähnliche Ladeströme gemessen im Fall der hochporösen C-Kohlenstoffe.

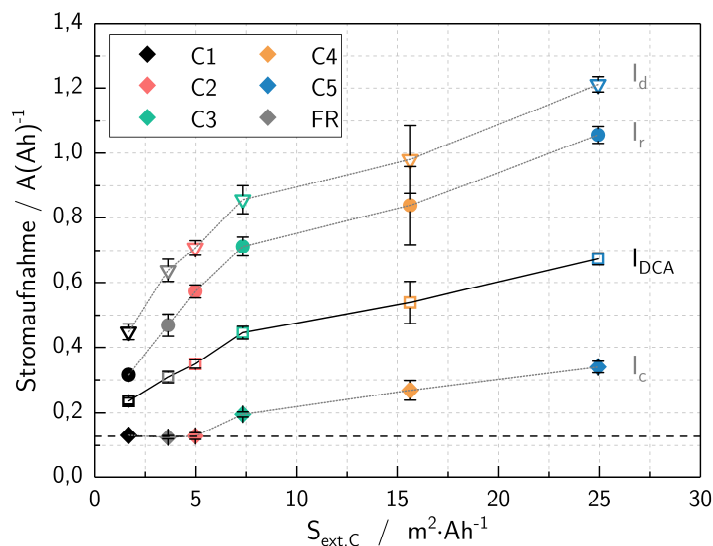


Abbildung 36: Zusammenhang zwischen Ladeströmen und externer Kohlenstoffoberfläche. Dargestellt sind je Kohlenstoffadditiv die mittleren Ladeströme nach Lade- und Entladehistorie I_c (Raute) und I_d (Dreieck), der mittlere Ladestrom aus dem simulierten Fahrzyklenbetrieb I_r (Kreis) sowie die aus den drei Werten ermittelte dynamische Stromaufnahme I_{DCA} (Quadrat). Um die Abhängigkeit zur externen Kohlenstoffoberfläche je Ladestrom besser darzustellen, sind die entsprechenden Messwerte verbunden. Die gestrichelt horizontale Linie stellt ein mögliches unteres Stromlimit dar.

Eine genaue Betrachtung von I_c legt nahe, dass ein Mindestladestrom existiert, der unabhängig vom Kohlenstoffadditiv generiert werden kann. Dieser liegt bei etwa $0,13 \text{ A(Ah)}^{-1}$ und ist durch die gestrichelt horizontale Linie dargestellt. Für sehr kleine $S_{ext,C}$ führt dieser Mindeststrom zu einem Angleichen der Werte von C1 (schwarze

Raute), C2 (rote Raute) und dem Flammruß (graue Raute). Die Ursache eines solchen, kohlenstoffunabhängigen Ladestroms ist schwierig zu erklären. Prinzipiell muss dieser Beitrag durch die Bleisulfat-Reduktion entstehen, da HER und Doppelschicht kohlenstoffabhängig sind und die spezifischen Ströme der ORR zwei Größenordnungen geringer sind, als der hier gemessene Strom (siehe S. 93).

Als weitere Diskussionsgrundlage sind in Abbildung 37 Strom- und Potentialverläufe für eine Elektrode pro Kohlenstoff-Variante exemplarisch gegenübergestellt. Auf der linken Seite ist jeweils der zehnte Spannungspuls bei Messung nach Ladehistorie (I_c) dargestellt, auf der rechten Seite der zehnte Spannungspuls bei Messung nach Entladehistorie (I_d). Von oben nach unten sind der Strom I , die Zellspannung U , das positive Halbzellenpotential φ_+ sowie das negative Halbzellenpotential φ_- aufgetragen. Deutlich zu erkennen sind die steigenden Ladeströme im zehn-sekündigen Puls in Abhängigkeit des Kohlenstoffs.

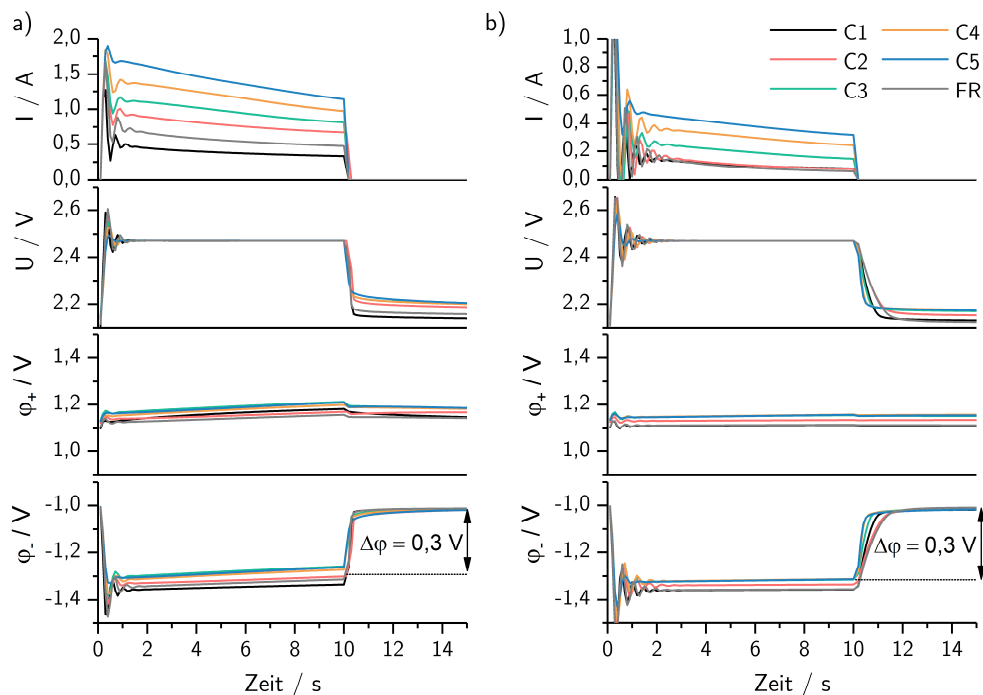


Abbildung 37: Strom- und Potentialverlauf während eines Spannungspulses im DCA-Test. Dargestellt sind die zehnten Pulse (von insgesamt 20) je Messung nach Ladehistorie (links) und nach Entladehistorie (rechts) von sechs Labortestzellen mit den sechs verschiedenen Kohlenstoffadditiven. Aufgetragen sind jeweils von oben nach unten der Strom I , das negative Halbzellenpotential φ_- , das positive Halbzellenpotential φ_+ sowie die Zellspannung U .

Wie bereits in Abbildung 36 ersichtlich, gibt es ein unteres Stromlimit, welches im Fall von I_c für die Additive FR, C1 und C2 erreicht wird. Gleichzeitig lässt sich feststellen,

dass die Ströme während der Pulsdauer nur leicht abfallen und der jeweilige Stromunterschied über die gesamte Pulsdauer bestehen bleibt. Die Betrachtung der Potentiale und der Zellspannung macht deutlich, dass einzig die negative Elektrode die Stromaufnahme limitiert. Das Halbzellenpotential der positiven Elektrode verändert sich kaum durch Anlegen der Ladespannung und befindet sich im Bereich zwischen 1,1 V und 1,2 V vs. Ag/Ag₂SO₄. Die Überspannung fällt nahezu vollständig an der negativen Elektrode ab. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bemerkt wurde, erlaubt der Messaufbau mit deutlich überdimensionierten, positiven Elektroden, direkt die Stromaufnahme der negativen Aktivmasse zu vermessen. Ein Blick auf die Absolutwerte der Elektrodenpotentiale im Ladeschritt offenbart zudem, dass zwischen den verschiedenen Blei-Kohlenstoff Elektroden kaum Unterschiede auszumachen sind. Der Ladepuls erfolgt für alle Elektroden etwa bei $(-1,32 \pm 0,02)$ V vs. Ag/Ag₂SO₄. Ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit des Ladestroms ist hier nicht auszumachen.

5.4.2 KORRELATION MIT DER STROM-POTENTIAL CHARAKTERISTIK

Aktuell existiert keine zufriedenstellende Erklärung, auf welche Weise der Kohlenstoff die Ladeakzeptanz verbessert. Der beinahe lineare Zusammenhang zwischen Stromaufnahme und externer Kohlenstoffoberfläche aus dem letzten Abschnitt legt zum ersten Mal nahe, dass es sich um einen Oberflächeneffekt handeln muss und weniger um eine veränderte elektrische oder ionische Leitfähigkeit. Es bleibt dennoch die Frage bestehen, welche elektrochemischen Prozesse den signifikant erhöhten Ladestrom generieren.

Dass die erhöhte Stromaufnahme durch die zusätzliche Wasserstoffentwicklung auf der Kohlenstoffoberfläche hervorgerufen wird, kann ausgeschlossen werden. Zum einen korrelieren die HER-Ströme aus den Zyklovoltammogrammen nur schwach mit den Werten der Stromaufnahme. Zum anderen liegen die gemessenen Ströme aus CV und DCA-Test bei einem vergleichbaren Elektrodenpotential von etwa -1,3 V vs. Ag/Ag₂SO₄ um mehr als eine Größenordnung auseinander. Aus der Tafelauftragung in Abbildung 32 liegt der Unterschied in der HER zwischen aktivster und inaktivster Elektrode bei -1,3 V vs. Ag/Ag₂SO₄ deutlich unter 50 mA(Ah)⁻¹ und dies bei vollgeladener Elektrode. Im teilgeladenen Zustand reduziert sich der Strom der HER noch weiter, wie mithilfe von Abbildung 35 gezeigt worden ist. Im Gegensatz dazu variieren die DCA-Werte um mehr als 0,5 A (Ah)⁻¹.

Auffällig ist hingegen der beinahe identische Verlauf zwischen Stromaufnahme I_{DCA} und $S_{ext,C}$ in Abbildung 36 und der Auftragung der Doppelschichtkapazität gegenüber $S_{ext,C}$ in Abbildung 33c. Der anfänglich stets lineare Anstieg mit zunehmender externer

Oberfläche flacht in beiden Fällen für die Proben mit C4 und C5 deutlich ab. Wie bereits weiter oben erwähnt, ist eine mögliche Erklärung für dieses Abflachen in der vermehrten Agglomeration der kleinen Partikel zu finden. Da beide Messgrößen, C_{DL} und DCA, einen ähnlichen Knick an gleicher Stelle besitzen, liegt der Schluss nahe, dass hier ein kausaler Zusammenhang besteht. In Abbildung 38 ist aus diesem Grund die Stromaufnahme der Elektroden gegenüber der spezifischen differentiellen Doppelschichtkapazität aufgetragen. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang, ohne erkennbare Sättigung für hohe Ströme. Offensichtlich ist entweder die verstärkte Doppelschichtladung der Grund für die verbesserte Ladeakzeptanz oder DCA und C_{DL} beruhen auf derselben Ursache.

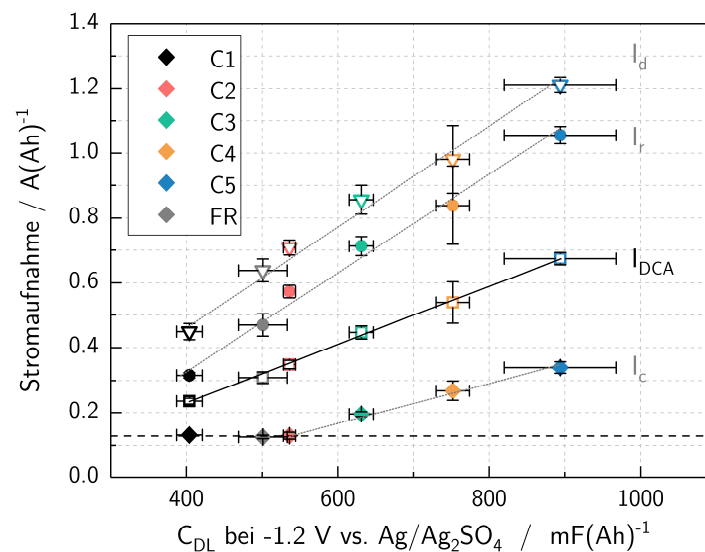


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen DCA und der differentiellen Doppelschichtkapazität der Blei-Kohlenstoff-Elektroden.

Durch eine einfache obere Abschätzung des kapazitiven Stroms wird leicht ersichtlich, dass die erhöhte Doppelschichtkapazität nicht die direkte Ursache für die verbesserte Stromaufnahme sein kann. Eine im Vergleich zwischen C1 (schwarz) und C5 (orange) um 500 mF(Ah)^{-1} vergrößerte C_{DL} kann eine maximale Ladung von $Q = C \cdot \Delta U = 150 \text{ mAs(Ah)}^{-1}$ liefern, wenn die Elektrode im Ladepuls um $0,3 \text{ V}$ polarisiert wird.¹³ Da die Bestimmung der Stromaufnahme mithilfe von 10-sekündigen Ladepulsen erfolgt, kann die C_{DL} so lediglich einen zusätzlichen Ladestrom von durchschnittlich 15 mA(Ah)^{-1} erzeugen. Dieser Wert ist um mehr als eine Größenordnung geringer, als die beobachtete Verbesserung des DCA-Wertes um $0,5 \text{ A(Ah)}^{-1}$. Hinzu kommt, dass ein reiner Doppelschichteffekt nicht erklären kann, weshalb I_c deutlich

¹³ Üblicherweise springt das Potential im Ladeschritt vom Gleichgewichtspotential bei $-1,0 \text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ auf etwa $-1,3 \text{ V vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ (siehe Abbildung 37).

schwächer von S_{ext} abhängt als I_d . In beiden Fällen sollte die Kohlenstoffoberfläche gleich groß sein und die kapazitive Ladung dementsprechend ähnlich. Folglich ist die zusätzlich generierte Doppelschichtkapazität durch das Kohlenstoffadditiv nicht der alleinige Grund für die erhöhte Stromaufnahme. Allerdings muss aufgrund der sehr guten Korrelation zwischen beiden Messwerten ein gemeinsamer Ursprung angenommen werden.

Da weder Wasserstoffentwicklung noch Doppelschichtladung verantwortlich für die verbesserte Stromaufnahme sind und eine erhöhte Sauerstoffreduktion aufgrund konstanter Diffusionslimitierung grundsätzlich ausgeschlossen werden kann, bleibt einzig die Hauptreaktion als Treiber für die verbesserte DCA. Dies würde auch dazu passen, dass die Stromaufnahme nach Ladehistorie geringer ist, als nach Entladehistorie, aufgrund unterschiedlich vorliegender Bleisulfatkristalle. Wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben wurde, zeigen jedoch die CVs zunächst keinen Trend zwischen der Aktivität der Pb/PbSO₄-Reaktion und der externen Kohlenstoffoberfläche. So weist im Gegensatz zur Messung des DCA-Stroms die Elektrode C3 in Abbildung 35 eine betragsmäßig höhere Bleisulfat-Reduktion auf als die Elektrode mit C4.

Eine mögliche Erklärung des Kohlenstoffeffekts könnte wie folgt lauten. Da die Nebenreaktionen und die Ladung der Doppelschicht offensichtlich nicht ausschlaggebend für die Stromaufnahme sind, muss der Kohlenstoff vor allem eine schnellere Reduktion von Bleisulfat bewirken. Die starke Korrelation zwischen C_{DL} und Stromaufnahme legt nahe, dass es sich hierbei um einen reinen Oberflächeneffekt handelt und andere Mechanismen, wie beispielsweise Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Kohlenstoff und Blei, irrelevant sind. Sie zeigt aber auch, dass der Partikeldurchmesser des Kohlenstoffs oder dessen Mikroporosität keinen direkten Einfluss auf die Stromaufnahme haben. Dass der Ladestrom nach Entladehistorie stärker durch den Kohlenstoff beeinflusst wird, als nach Ladehistorie, spricht ebenfalls für einen Ladestrom, welcher vorwiegend durch die Bleisulfat-Reduktion generiert wird, da hierbei lokale Säuredichte und die Größe der Bleisulfatkristalle den Unterschied ausmachen können. Daraus folgt letztlich, dass die externe Kohlenstoffoberfläche die im Ladeschritt verfügbare, elektrochemisch aktive Oberfläche an Bleisulfat erhöht und dadurch die Stromaufnahme signifikant steigert.

Die Ursache dieses Oberflächeneffekts kann im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Grundsätzlich kommen allerdings zwei Möglichkeiten in Frage, welche es gilt, in zukünftigen Studien zu überprüfen. Die erste ist der indirekte Effekt durch Adsorption des oberflächenaktiven Ligninsulfonats auf der vorwiegend externen Kohlenstoffoberfläche. So ist denkbar, dass das zur Paste gegebene Ligninsulfonat vom Kohlenstoff gebunden wird und im weiteren Batteriebetrieb nicht länger als passivierendes Molekül auf der Bleioberfläche zur Verfügung steht. Durch

Adsorptionsisothermen konnte gezeigt werden, dass etwa 20 mg des in dieser Arbeit verwendeten Ligninsulfonats pro Gramm niedrig strukturierten Kohlenstoffs aufgenommen werden kann.^[216] Da in den hier präparierten Elektroden 100 mg pro Gramm Kohlenstoff zugegeben worden sind, ist es demnach möglich, durch Kohlenstoffe mit höherer Oberfläche einen immer größeren Anteil des Dispergiermittels zu binden. Da zudem bekannt ist, dass Ligninsulfonat die maximalen Bleisulfat-Reduktionsströme verringert, kann dies eine plausible Erklärung für die verbesserte Stromaufnahme sein.^[217-219] Allerdings würde eine Adsorption von Ligninsulfonat auf Kohlenstoff diesen wiederum passivieren, weshalb die linear zunehmende Aktivität der Wasserstoffentwicklung in Abbildung 32b nicht zu erwarten ist. Dieser wäre nur dann möglich, wenn das Ligninsulfonat stets die gleiche, prozentuale Fläche von S_{ext} bedeckt. Um dies endgültig nachzuweisen sind zum einen Adsorptionsmessungen von Ligninsulfonat in Abhängigkeit der externen Kohlenstoffoberfläche nötig, zum anderen Messreihen mit Blei-Kohlenstoff Elektroden, bei welchem der Anteil an Ligninsulfonat bezogen auf den Kohlenstoffanteil variiert wird.

Die zweite Möglichkeit ist die Erhöhung der Aktivmasseausnutzung der Elektrode. Damit ist gemeint, dass durch die höhere externe Kohlenstoffoberfläche eine größere Menge an elektrochemisch aktivem Blei im Ladepuls adressiert werden kann und die Grenzfläche Blei/Elektrolyt vergrößert wird. Dies kann sowohl durch eine verbesserte Benetzung mit Elektrolyt geschehen, welche durch eine veränderte Porenstruktur im Aktivmaterial herrührt, oder durch eine bessere elektrische Anbindung des Aktivmaterials über leitfähige Kohlenstoffpfade. Dass die Masseausnutzung bei Entladung durch eine höhere externe Oberfläche leicht gesteigert ist, konnte im Rahmen einer Masterarbeit gezeigt werden.¹⁴ Allerdings liegen die Zuwachsraten je nach Entladestrom bei maximal 30 % und reichen damit nicht aus, um die Verdoppelung der Stromaufnahme zu erklären. Hinzu kommt, dass durch die Normierung der Stromaufnahme auf die nominelle Ladungsmenge der jeweiligen Elektrode bereits der Effekt der erhöhten Masseausnutzung teilweise kompensiert wird. Des Weiteren kann nicht erklärt werden, weshalb ein linearer Zusammenhang zwischen Masseausnutzung und externer Kohlenstoffoberfläche existieren sollte und weshalb die Doppelschichtkapazität, welche ein Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode ist, lediglich direkt proportional zur Kohlenstoffoberfläche ist (siehe Abbildung 33b). Würde eine zusätzliche Bleioberfläche geschaffen werden, wäre ein direkt proportionaler Zusammenhang zu $S_{ext,C}$ sehr unwahrscheinlich. Für eine vollständige Aufklärung dieser Theorie sind deshalb weitere

¹⁴ Masterarbeit von Jonas Oehm, Universität Würzburg, 2017

Untersuchungen sinnvoll. So sollten in nachfolgenden Studienarbeiten Ratentests zur Bestimmung ladestromabhängiger Ladungsmengen an Batterien durchgeführt werden und Messungen mit durch den Elektrolyten limitierten Ladungsmengen, wodurch der Einfluss der Masseausnutzung umgangen werden kann.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG

Bis zum heutigen Tag gibt es keine zufriedenstellende Erklärung, weshalb Kohlenstoffzusätze die Stromaufnahme der negativen Elektrode verbessern und welche Parameter hierfür entscheidend sind. In diesem Kapitel konnte zum ersten Mal systematisch nachgewiesen werden, dass es sich um einen Oberflächeneffekt handelt, welcher indirekt durch das Kohlenstoffadditiv generiert wird. Entscheidend für die Verbesserung der Stromaufnahme ist bei den hier verwendeten, amorphen Kohlenstoffpulvern, einzig die externe Oberfläche. Mikroporen spielen nachweislich keine Rolle in der elektrochemischen Aktivität der Blei-Kohlenstoff Elektrode.

Mithilfe von zykovoltammetrischen Messungen konnte zunächst nachgewiesen werden, dass die externe Kohlenstoffoberfläche sowohl die Doppelschichtkapazität als auch die Wasserstoffentwicklung verstärkt. Ein Einfluss des Kohlenstoffs auf die Hauptreaktion der negativen Elektrode konnte mittels Zykovoltammetrie hingegen nicht festgestellt werden. Während die Wasserstoffentwicklung im betrachteten Potentialbereich fast ausschließlich auf der Kohlenstoffoberfläche stattfindet, besitzt die elektrolytische Doppelschicht auch ohne Kohlenstoffadditiv bereits eine messbare Kapazität. Daraus folgt, dass die Wasserstoff-Überspannung auf Blei deutlich höher sein muss als auf Kohlenstoff und jede zusätzlich geschaffene Kohlenstoffoberfläche zur Nebenreaktion merkbar beiträgt. Ladezustandsabhängige CVs konnten zudem nachweisen, dass die Wasserstoffentwicklung bei geringeren Ladezuständen schwächer wird. Wie auch die Wasserstoffentwicklung kann die spezifische Doppelschichtkapazität der Elektrode in erheblichem Maße durch Kohlenstoff-Additive vergrößert werden. Die poröse Bleistruktur hat ohne Kohlenstoffoberfläche eine spezifische Doppelschichtkapazität von etwa 350 mF (Ah)^{-1} und lässt sich durch Zugabe von 1,6 Gew.-% Kohlenstoff mit einer spezifischen externen Oberfläche von $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf knapp $1000 \text{ mF (Ah)}^{-1}$ erhöhen.

In Hinblick auf den Wirkmechanismus zwischen Kohlenstoff und dynamischer Stromaufnahme ergeben sich mehrere Schlussfolgerungen. Die dynamische Stromaufnahme kann durch Zugabe von Kohlenstoff mit hoher spezifischer externer Oberfläche signifikant verbessert werden. Dabei erhöht die zusätzlich durch den Kohlenstoff generierte Wasserstoffentwicklung den Ladestrom nur zu einem sehr geringen Teil von unter 5 % bezogen auf den tatsächlich gemessenen Ladestrom. Gleiches gilt für

kapazitive Ströme, die durch Ladung der zusätzlich am Kohlenstoff geschaffenen elektrolytischen Doppelschicht entstehen. Dies hat zur Folge, dass die Hauptursache für die verbesserte Stromaufnahme in einer höheren Aktivität der Bleisulfat-Reduktion gesucht werden muss. Die direkte Proportionalität zwischen Doppelschichtkapazität und dynamischer Stromaufnahme deutet an, dass es sich um einen reinen Oberflächeneffekt handelt. Offensichtlich steht durch die Zugabe von Kohlenstoffpulver zur negativen Aktivmasse im Ladeschritt mehr elektrochemisch aktives Bleisulfat zur Verfügung als ohne das Additiv. Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen externer Kohlenstoffoberfläche und erhöhter Aktivität bezüglich der Bleisulfat-Reduktion, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die eine ist eine Vergrößerung der aktiven Grenzfläche Bleisulfat/Schwefelsäure. Diese kann beispielsweise durch zusätzliche leitfähige Pfade im Aktivmaterial entstehen, durch kleinere Bleisulfatkristalle oder durch eine vergrößerte Porosität. Die andere Möglichkeit ist die verstärkte Adsorption des Ligninsulfonats an der externen Kohlenstoffoberfläche, wodurch dieses gebunden wird und somit nicht länger die Bleisulfatoberfläche belegt.

Beide Theorien sollten durch zukünftige Studien bestätigt oder widerlegt werden. Sinnvoll sind an dieser Stelle weitere Messreihen mit unterschiedlicher Zugabemenge an Ligninsulfonat und Kohlenstoff, um eine Abhängigkeit zwischen beiden Additiven herauszuarbeiten. Zudem sollte die Adsorption von Ligninsulfonat bezogen auf die externe Oberfläche des Kohlenstoffs quantitativ analysiert werden. Des Weiteren könnte eine Untersuchung der dynamischen Stromaufnahme unter Limitierung der Säuremenge sinnvoll sein. Wird die Ladungsmenge der Batterie nicht durch die Elektroden, sondern durch die Elektrolytmenge limitiert, spielen Effekte durch veränderte Masseausnutzung nur noch eine untergeordnete Rolle. Letztlich wäre interessant, ob die Struktur-Eigenschafts-Beziehung auch für andere Additivtypen, wie Graphit, Aktivkohle oder auch Kieselsäure bestand hat.

KAPITEL 6

ELEKTROKRISTALLISATION VON BLEI AUF GRAPHIT

Einer der postulierten Wirkmechanismen von Kohlenstoffadditiven in negativen Bleielektroden ist ihre Funktion als Keimbildner. Wie in Kapitel 3.2.2 diskutiert, bewirkt der Kohlenstoff offensichtlich eine Verringerung der mittleren Bleisulfatkristallgröße, wodurch eine aktivere Elektrode mit höherer Oberfläche und Reversibilität entsteht. Zudem wurde an Modellelektroden gezeigt, dass durch Anwesenheit von Kohlenstoff die Pb/PbSO₄-Reaktion aktiver wird.^[73,94] Aus diesem Grund ist die aktuell anerkannte Annahme, dass Kohlenstoffpartikel zusätzliche Keimzentren zur Bildung von Blei- und Bleisulfatkristallen liefern.^[86] Eine systematische Untersuchung dieser These wurde allerdings bisher nicht veröffentlicht.

Der Nachweis zusätzlich eingebrachter Keimstellen ist äußerst schwierig. So ist eine elektronenmikroskopische Analyse von negativem Aktivmaterial die bisher einzige, in der Literatur verwendete Methode. Insbesondere aus wissenschaftlicher Sicht ist die Beschränkung auf diese Methode jedoch nicht ausreichend. Zwar lassen sich die Größe und Anzahl an Bleisulfatkristallen analysieren, jedoch lässt sich nicht feststellen, an welchen Stellen diese zuvor entstanden sind. Dies liegt zum einen daran, dass die Additivpartikel eine oftmals nur geringe Partikelgröße besitzen und somit teilweise kleiner sind als die Bleisulfatkristalle. Zum anderen lässt sich mithilfe mikroskopischer Aufnahmen nicht unterscheiden, ob die Bleisulfatkristalle auf dem Additiv-Partikel aufgewachsen sind, oder sich letzterer nur rein statistisch in unmittelbarer Nähe befindet. Einzig Graphit-Partikel und Aktivkohlen erlauben aufgrund ihrer recht hohen Primärpartikelgröße von deutlich über einem Mikrometer eine sinnvolle Diskussion. Durch Beobachtung von adsorbierten Bleipartikeln an den Oberflächen solcher Kohlenstoffe zogen Pavlov und Co-Autoren den Schluss, dass das Additiv für eine hohe Funktionalität eine ausgeprägte Blei-Affinität aufweisen sollte.^[89] Es wird davon ausgegangen, dass eine ausgeprägte Bindung zwischen Bleiaktivmaterial und

Kohlenstoffpartikel, welche unter anderem auf Adsorption basieren könnte, den Ladungsaustausch im Gegensatz zu einem reinem physischen Kontakt zwischen Blei und Kohlenstoff verbessert.^[220] Wovon diese Blei-Affinität abhängt und ob diese sich je nach Kohlenstoffmaterial unterscheidet, ist bislang nicht bekannt.

In diesem Kapitel soll deshalb systematisch an diese Problemstellung herangegangen werden. Zunächst wird in Abschnitt 6.1 eine Methodik evaluiert, die es erlaubt, die elektrochemische Aktivität von Kohlenstoffadditiven hinsichtlich der Fähigkeit zur Keimbildung zu charakterisieren. Hierfür wird ein Modellsystem eingeführt, mit dessen Hilfe die Elektrokristallisation von Blei auf graphitischem Kohlenstoff untersucht werden kann und aktive Keimstellen quantifiziert werden können. Es wird zunächst überprüft, ob eine elektrochemische Abscheidung von Blei auf Kohlenstoffpulver stattfinden kann und welche Rolle hierbei der Elektrolyt und die elektrischen Parameter, wie das Abscheidepotential und die Abscheidedauer, spielen. Der Einfluss des Ligninsulfonats auf die Elektrokristallisation wird in Abschnitt 6.2 untersucht. Dieses oberflächenaktive Molekül findet im negativen Aktivmaterial kommerzieller Bleibatterien Verwendung und ist neben dem Kohlenstoff bekannt für seinen Einfluss auf das Partikelwachstum und die Kristallstruktur der Elektrode. Schließlich wird in Unterkapitel 6.3 herausgearbeitet, ob Unterschiede in der Struktur des Graphitmaterials eine Auswirkung auf die Kristallisation des Bleis haben und welche Korrelationen zur physikalischen und chemischen Struktur des Materials bestehen. Im letzten Abschnitt wird versucht, einen Zusammenhang zwischen der Keimbildung und der elektrochemischen Aktivität negativer Bleielektroden herzustellen. Ein Teil der Ergebnisse wurde in der Zeitschrift *Electrochimica Acta* im Jahr 2017 veröffentlicht.^[221]

6.1 EVALUIERUNG DER MESSMETHODIK

Im Folgenden soll eine elektrochemische Methode vorgestellt werden, mit der das Elektrokristallisationsverhalten von Blei auf Graphit vermessen werden kann. Zunächst wird der geeignete Messaufbau beschrieben und erläutert, welcher Elektrolyt sich am besten für die Untersuchung der Bleiabscheidung eignet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit Blei bewachsenen Graphit-Elektroden sollen im Anschluss eine erste Analyse der Methodik erlauben und Einflüsse bezüglich der Abscheidemenge und der Reproduzierbarkeit aufdecken. In Form einer chronoamperometrischen Analyse wird schließlich eine quantitative Auswertung der Strom-Zeit-Transienten vorgestellt, welche die Berechnung von Keimzahldichten auf Graphitelektroden mithilfe eines Keimbildungsmodells ermöglicht. Die Grundlagen dieses Modells sowie der Elektrokristallisation im Allgemeinen sind Kapitel 3.1.3 zu entnehmen,

6.1.1 AUSWAHL DES MODELLSYSTEMS

Zur elektrochemischen Abscheidung von Blei auf Graphit wird ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, wie er in Abbildung 39 schematisch dargestellt ist. Dieser ermöglicht eine potentialgeregelte Untersuchung der Bleinukleation auf Graphit. Als Arbeitselektrode dient eine Graphitelektrode aus dem zu analysierenden Graphitpulver. 20 mg Pulver werden bei einem Druck von 3000 kg cm^{-2} zu einem Pellet mit 7 mm Durchmesser gepresst, welches schließlich in eine Schraubhalterung aus Teflon eingelegt und in den Elektrolyt getaucht wird. Die geometrische Elektrodenoberfläche, die der Elektrolyt benetzt, beträgt schließlich $0,38 \text{ cm}^2$. Der Vorteil der Präparation mittels Presse besteht darin, dass kein Bindemittel notwendig ist, um das Pulver stabil zusammenzuhalten. Alternative Herstellungsmethoden von Elektroden aus Kohlenstoffpulver benötigen stets einen Binder, wie beispielsweise Paraffinwachs oder PTFE, welcher die für die Keimbildung entscheidende Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und ihre Benetzung mit dem Elektrolyten signifikant beeinflussen kann. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass sich durch die Verwendung gepresster Elektroden lediglich Graphitpulver untersuchen lassen. Ruße und auch Aktivkohlen erlauben aufgrund der geringen Kohäsion der Partikel untereinander keine stabilen Elektroden durch die alleinige Verdichtung des Materials.

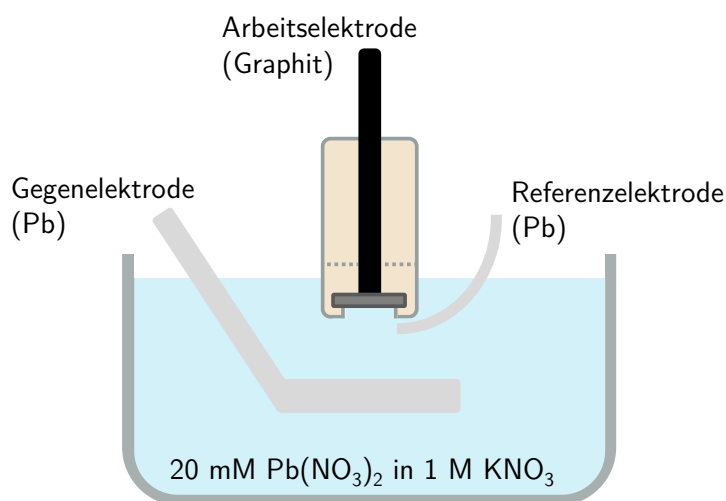


Abbildung 39: Schematische Darstellung des Drei-Elektroden-Aufbaus zur Untersuchung der Elektrokristallisation von Blei auf Graphit.

Neben der Arbeitselektrode aus Graphit wird eine Referenzelektrode aus Bleidraht verwendet, welche möglichst nah an die Graphitelektrode gebogen wird, um den Spannungsabfall im Elektrolyten so gering wie möglich zu halten. Als Gegenelektrode

dient eine im Abstand von 1 cm parallel zur Graphitelektrode angebrachte Bleifolie mit einer geometrischen Oberfläche von etwa 3 cm².

Der Elektrolyt besteht aus einer wässrigen Lösung aus 0,02 mol l⁻¹ Bleinitrat und 1 mol l⁻¹ Kaliumnitrat als Hilfselektrolyt. Die Auswahl des Elektrolyten basiert auf einer Testreihe, welche hier der Übersichtlichkeit wegen nur kurz diskutiert wird. Grundsätzlich soll das Modellsystem möglichst nah an der späteren Anwendung sein. Idealerweise würde der Elektrolyt demnach aus Batteriesäure, das heißt etwa 5 mol l⁻¹ Schwefelsäure bestehen. Um jedoch die Abscheidung von Blei oder Bleisulfat auf Graphit untersuchen zu können, benötigt es eine ausreichende Löslichkeit von Pb²⁺-Ionen im Elektrolyten, da die Blei-Ionen im Gegensatz zur Batterie nicht an der Elektrodenoberfläche durch umgebendes Aktivmaterial vorliegen, sondern über den Elektrolyt zur Verfügung gestellt werden müssen. Da die Löslichkeit von Bleisulfat in Wasser lediglich 1,5 · 10⁻⁴ mol l⁻¹ beträgt, ist eine schwefelsaure Lösung nicht zur Abscheidung geeignet.^[222] Aufgrund erfolgreicher Vorversuche und der guten Literaturlage wurde eine Bleinitrat-Lösung gewählt, dessen Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur etwa 1,8 mol l⁻¹ beträgt. Durch Ansäuern mittels Salpetersäure ist außerdem die Möglichkeit gegeben, den pH-Wert der Lösung an reale Batteriebedingungen anzupassen und den Einfluss von Protonen auf die Bleiascheidung zu charakterisieren.

Der Einfluss der Blei-Ionen-Konzentration auf den Strom-Potential-Zusammenhang ist in Abbildung 40 erkennbar. Im Falle einer gesättigten Bleisulfat-Lösung, wie sie in Abbildung 40a an zwei unterschiedlichen Kohlenstoffelektroden dargestellt ist, kann im Bereich des Gleichgewichtspotentials der Pb/Pb²⁺-Reaktion keine faradayschen Stromwellen gemessen werden. Die Ursache ist die geringe Konzentration von 1,5 · 10⁻⁴ mol l⁻¹ Blei-Ionen und die sich daraus ergebende geringe Austauschstromdichte (siehe Gl. (14)). Der Vergleich zwischen den Kurven der Graphitelektrode und der des glasartigen Kohlenstoffs liefert eine um bis zu drei Größenordnungen verstärkte Doppelschichtladung im Fall des Graphits. Außerdem kann ein reduktiver Strombeitrag bei etwa -0,2 V vs. Pb/Pb²⁺ beobachtet werden, der durch Blei-Ionen oder Oberflächenoxide hervorgerufen werden kann. Unterhalb von -1,0 V vs. Pb/Pb²⁺ setzt schließlich die Wasserstoffentwicklung ein. In Abbildung 40b ist das Zyklovoltammogramm einer Graphitelektrode in Bleinitratlösung dargestellt. Das Pb/Pb²⁺-Redoxpaar tritt sehr deutlich in Form eines Reduktions- und Oxidationspeaks zum Vorschein, welches wiederum von der Doppelschichtladung überlagert wird.

Durch Subtraktion des kapazitiven Beitrags, wird in guter Näherung der reine faradaysche Strom-Potential-Zusammenhang erhalten, dargestellt in Abbildung 40c. Der Kreuzungspunkt des CVs bei 0 V vs. Pb/Pb²⁺ ist durch die Nukleationsüberspannung

verursacht. Die oxidative Auflösung des abgeschiedenen Bleis erfolgt für positive Spannungen und ist dabei rein kinetisch gehemmt. In dem Moment, in welchem ein Großteil des zuvor abgeschiedenen Bleis von der Elektrode gelöst ist, fällt der Strom abrupt ab. Die steile Flanke ist dabei ein Indiz, dass die Auflösung homogen über die gesamte Elektrode abläuft.

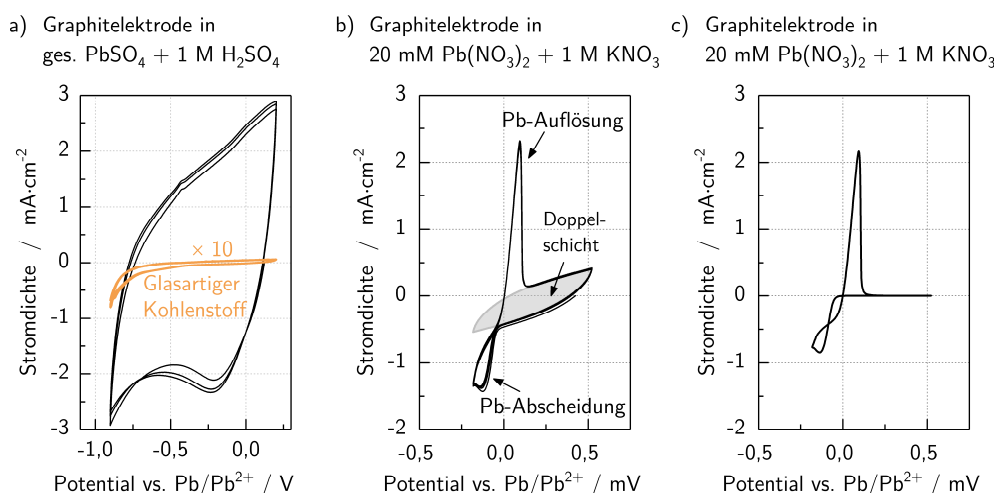


Abbildung 40: a) Strom-Potential-Zusammenhang von Graphit und glasartigem Kohlenstoff in gesättigter Bleisulfat-Lösung mit 1 mol l⁻¹ H₂SO₄. Die Ströme des glasartigen Kohlenstoffs sind um den Faktor 20 vergrößert dargestellt. b) Strom-Potential-Zusammenhang einer Graphitelektrode in 0,02 mol l⁻¹ Bleinitratlösung mit 1 mol l⁻¹ KNO₃. c) Um den kapazitiven Untergrund bereinigtes Zyklovoltammogramm aus Abbildung b).

Das Verhältnis zwischen dem Ladungsübertrag der Abscheidung und dem der Auflösung beträgt etwa 82 % und ist damit deutlich geringer als die gravimetrische Abscheideeffizienz, welche bei Bleiabscheidungen aus wässrigen Elektrolyten im verwendeten Potentialbereich üblicherweise nahezu 100 % beträgt.^[223] Da irreversible Nebenreaktionen, wie die Wasserstoffentwicklung, nicht beobachtet werden, lässt sich darauf schließen, dass sich ein Teil des abgeschiedenen Metalls von der Elektrode löst, ohne vorher oxidiert worden zu sein.

6.1.2 MIKROSKOPISCHE ANALYSE DES KEIMWACHSTUMS

Um die Morphologie der Abscheidung zu untersuchen, erfolgt eine mikroskopische Charakterisierung mittels Lasermikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie. Hierfür werden die Graphitelektroden nach der elektrochemischen Behandlung 30 s mit destilliertem Wasser gespült und anschließend mit Inertgas getrocknet.

DIE IDEALE ABSCHIEDEMENGE

Zunächst wird untersucht, welchen Einfluss die Menge an abgeschiedenem Blei, gemessen in transferierter Ladung pro Fläche, auf das Erscheinungsbild der Elektrodenoberfläche hat. In Abbildung 41a-c sind hierzu REM-Aufnahmen für potentiostatische Abscheidungen von 50 mAs cm^{-2} , 500 mAs cm^{-2} und 5000 mAs cm^{-2} dargestellt. Dies entspricht dem faradayschen Gesetz zufolge einer Masse von etwa $54 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$, $540 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ und $5400 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$. Es bilden sich entsprechend dem Wachstum nach Volmer-Weber einzelne Bleipartikel auf der Graphitoberfläche aus.^[220] Je höher die abgeschiedene Ladungsmenge, desto größer werden die Partikel und desto bedeckter ist die Elektrode. Statt einer durchgehenden Schicht bilden sich ab einer gewissen Menge an abgeschiedenem Blei dendritische Strukturen und Plättchen aus. Die Analyse der Proben mittels Röntgenbeugung in Abbildung 41d-f beweist, dass kristallines Blei willkürlicher Orientierung abgeschieden wird und keine weiteren Phasen anderer Bleiverbindungen entstehen. Aufgrund der Probengeometrie wird zudem ein nicht weiter relevantes Signal des Probenhalters aus Aluminium mitgemessen.

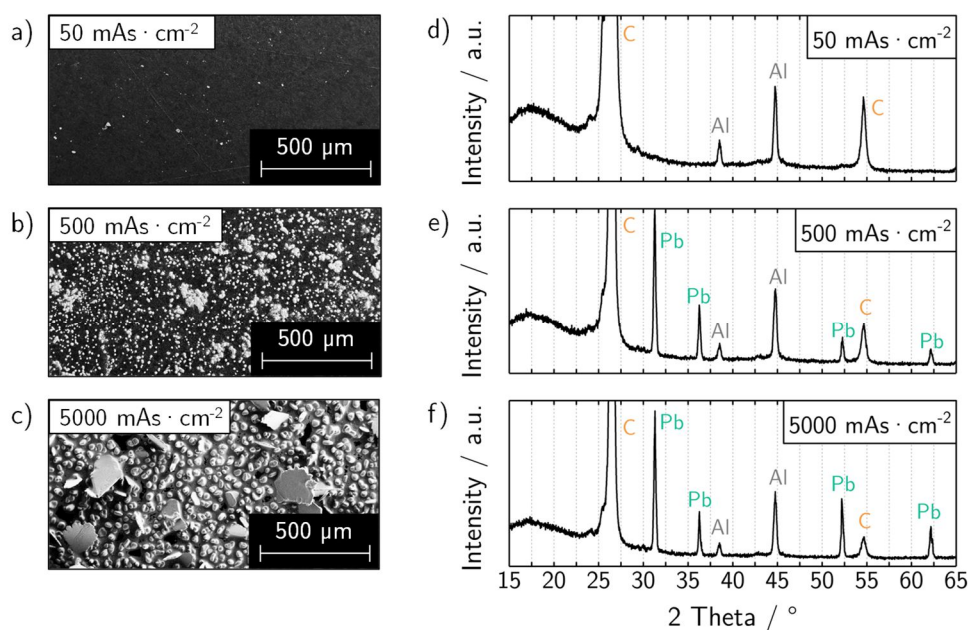


Abbildung 41: Charakterisierung der elektrochemischen Abscheidung von Blei auf Graphit mittels REM (a-c) und Röntgenbeugung (d-f) für drei unterschiedliche Abscheidemengen.

Für weitere Untersuchungen der Keimbildung ist entscheidend, dass einzelne Partikel erkennbar und unterscheidbar sind. Aus diesem Grund eignen sich besonders Ladungsmengen zwischen 100 mAs cm^{-2} und 500 mAs cm^{-2} . Höhere Menge führen zur

Ausbildung von Dendriten, geringere Mengen lassen eine Vermessung der Bleiabscheidung aufgrund eines zu geringen Signals nicht zu.

DIE POSITION DER AKTIVEN KEIMSTELLEN

Um herauszufinden an welchen Stellen sich die Bleipartikel anlagern, wird zunächst untersucht, wie sich die Bleikristallisation durch mehrmalige Abscheidung entwickelt. Hierfür sind in Abbildung 42a und b dreidimensionale Lasermikroskopaufnahmen desselben definierten Elektrodenausschnitts nach einer Bleiabscheidung mit 100 mAs cm^{-2} und einer anschließenden erneuten Abscheidung (wiederum 100 mAs cm^{-2}) dargestellt. Bei genauer Studie der beiden Bilder wird deutlich, dass die Bleikristalle nach der zweiten Abscheidung grundsätzlich an denselben Stellen sitzen. Es werden keine neuen Kristalle generiert, stattdessen wachsen die Partikel in alle drei Raumrichtungen an und verschmelzen teilweise mit benachbarten Partikeln. Dies kann damit erklärt werden, dass die Abscheidung von Blei auf Blei, der von Blei auf Kohlenstoff energetisch bevorzugt ist (siehe Kapitel 3.1.3) und die bestehenden Partikel auf der Elektrodenoberfläche hervorstehen und somit Spitzeneffekte im elektrischen Feld zu erwarten sind.

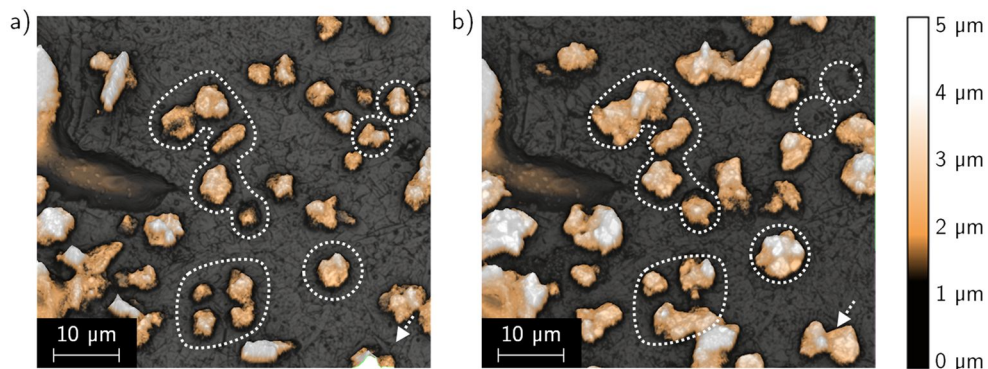


Abbildung 42: 3D-Lasermikroskopaufnahme einer Bleiabscheidung auf Graphit (100 mV , 100 mAs cm^{-2} , a) und einer Aufnahme der identischen Probenstelle nach einer zusätzlichen Bleiabscheidung unter selbigen Bedingungen (b). Für einen einfacheren Vergleich sind beispielhaft sich einander entsprechende Partikel markiert.

Teilweise verschieben sich die Positionen der Partikel allerdings leicht, wie mittels Pfeilen an einem besonders deutlichen Fall in den Abbildung 42a und b rechts unten dargestellt ist. Da keine Veränderungen des graphitischen Untergrundes beobachtbar sind, kann eine Verzerrung durch Substrat oder Mikroskop ausgeschlossen werden. Daraus folgt, dass die Partikel mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Wasch- und Trocknungsprozess eventuell aber auch durch den Abscheidungsprozess selbst bewegt wurden. Für eine nachträgliche Einwirkung auf den Kontakt zwischen Partikel und Elektrode spricht

außerdem, dass ein Teil der Partikel nach der zweiten Abscheidung nicht mehr vorhanden ist (siehe kreisförmige Markierungen rechts oben in Abbildung 42). Es ist naheliegend, dass ein Teil der Bleipartikel während des Experiments den Kontakt zur Elektrode verliert und zu Boden fällt. Dies hat sich bereits durch das weiter oben diskutierte Ladungsverhältnis von unter Eins zwischen elektrochemischer Auflösung und der vorhergehenden Abscheidung angedeutet.

Des Weiteren stellt sich die Frage, ob sich die Partikel rein zufällig auf der Elektrode abscheiden, oder es aktive Stellen gibt, an denen die Reduktion bevorzugt abläuft. Um dies zu klären, wurden die Bleipartikel nach einer Elektrokristallisation von 100 mAs cm^{-2} bei $-0,1 \text{ V}$ durch anschließende oxidative Behandlung bei $0,1 \text{ V vs. Pb/Pb}^{2+}$ wieder von der Elektrode gelöst und darauffolgend eine erneute Abscheidung (100 mAs cm^{-2} bei $-0,1 \text{ V}$) durchgeführt. Die Lasermikroskopaufnahmen im Anschluss an die erste beziehungsweise zweite Abscheidung sind in Abbildung 43a beziehungsweise b dargestellt.

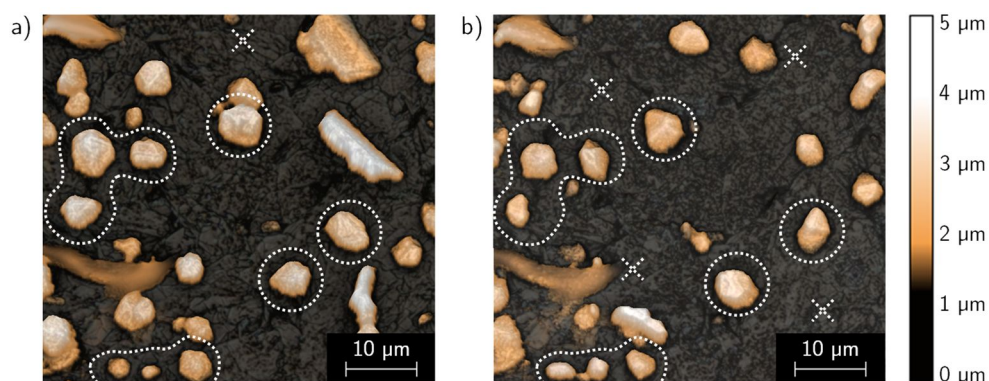


Abbildung 43: 3D-Lasermikroskopaufnahme einer Bleiabscheidung auf Graphit (100 mV , 100 mAs cm^{-2}) in a) und einer Aufnahme der identischen Probenstelle nach einer zusätzlichen Bleiabscheidung unter selbigen Bedingungen in b). Im Unterschied zu Abbildung 42 wurde die Elektrode zwischen den beiden Abscheidungen bei $0,1 \text{ V vs. Pb/Pb}^{2+}$ für 100 s oxidiert, um das Blei der ersten Abscheidung wieder abzulösen. Ausgewählte, sich einander entsprechende Partikel sind kreisförmig gekennzeichnet, fehlende Partikel mit einem x markiert.

Es fällt auf, dass ein Großteil der Keimstellen identisch ist, sich die Größe und Form der jeweiligen Partikel allerdings unterscheiden können. Mithilfe der x-Markierungen sind die Partikel dargestellt, welche sich nicht im anderen Bild wiederfinden oder sich sehr deutlich in ihrer Form unterscheiden. Auffällig ist, dass nach erneuter Abscheidung kaum zusätzliche Partikel aufzufinden sind. Wie bereits zuvor (Abbildung 42) beobachtet, scheinen die aktiven Zentren demnach limitiert zu sein und eine zusätzliche Abscheidung vorwiegend an denselben Stellen stattzufinden. Dass ein Teil der Partikel nach der

zweiten Abscheidung nicht mehr zu beobachten ist, kann wiederum durch ein mögliches Abfallen der Partikel während des Experiments erklärt werden.

Aus der Zusammenfassung der mikroskopischen Analyse kann gefolgert werden, dass im Falle der wässrigen Bleiabscheidung auf Graphit ein partikuläres Keimwachstum nach *Volmer-Weber* stattfindet, wobei die aktiven Keimstellen dauerhaft erhalten bleiben. Die Partikel sind elektrisch mit der Graphitelektrode verbunden und lassen sich durch weiteres Abscheiden vergrößern. Allerdings können die aufwachsenden Partikel während beziehungsweise nach der elektrochemischen Behandlung teilweise den Kontakt zur Elektrode verlieren. Ein wiederkehrendes Auflösen und Abscheiden verstärkt diesen Effekt. Des Weiteren wird ein Keimwachstum an neuen Stellen kaum beobachtet, was dafür spricht, dass die Anzahl der aktiven Stellen limitiert sind.

6.1.3 CHRONOAMPEROMETRISCHE ANALYSE DER NUKLEATION

Wie im Grundlagenteil in 3.1.3 beschrieben, ist die Chronoamperometrie eine etablierte Methode, um das elektrochemische Keimwachstum zu analysieren. Im Gegensatz zur mikroskopischen Untersuchung bietet sie zusätzlich die Möglichkeit, die absolute Keimzahldichte zu bestimmen und die Wachstumsart und Wachstumsrate zu evaluieren. Bisher veröffentlichte Arbeiten verwenden diese Methodik zum größten Teil an polierten, oftmals metallischen Elektroden.^[224] Eine Untersuchung an gepressten Graphitelektroden ist nicht bekannt. Da in diesem Fall die Elektrodenoberfläche aufgrund von Poren und Korngrenzen inhomogen ist, müssen die bestehenden Theorien geprüft werden und eine Übertragbarkeit auf das neue System evaluiert werden.

Die Chronoamperometrie ist ein Potential-Sprung-Experiment, bei welchem der Stromverlauf über die Zeit aufgetragen wird. Das Experiment ist dabei wie folgt: Der Elektrolyt besteht in dieser Arbeit aus einer 0,02 mol l⁻¹ Bleinitratlösung mit 1 mol l⁻¹ Kaliumnitrat als Hilfelektrolyt. Das zugehörige Zyklovoltammogramm kann Abbildung 40b entnommen werden. Bei Start der Messung springt das elektrochemische Potential der Graphitelektrode von ihrem Gleichgewichtspotential, welches bei etwa 0,6 V vs. Pb/Pb²⁺ liegt, auf ein definiertes negatives Abscheidepotential von wenigen hundert Millivolt. Die Verwendung der Referenzelektrode aus Bleidraht als Bezugspunkt vereinfacht dabei die Unterscheidung zwischen Abscheidepotential und Abscheideüberspannung, da der Betrag des Abscheidepotentials direkt der Überspannung bezogen auf das Pb/Pb²⁺-Gleichgewichtspotential entspricht. Eine Abscheidung bei -0,2 V vs. Pb/Pb²⁺ bedeutet also eine Abscheidung mit 200 mV Überspannung.

In Abbildung 44a sind die resultierenden Strom-Zeit-Transienten einer Graphitelektrode für unterschiedliche Abscheideüberspannung zwischen 20 mV und 120 mV aufgetragen. Der Verlauf der Transienten lässt sich wie folgt beschreiben: In den ersten Millisekunden sorgt die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht bei allen Kurven für einen abrupten Stromanstieg, welcher nach Erreichen des Maximalstroms exponentiell abklingt. Besonders im Fall sehr kleiner Überspannung ist der Verlauf charakteristisch, da hier kaum Bleiabscheidung stattfindet und der kapazitive Stromfluss den einzigen Strombeitrag liefert. Die Transiente bei 0 mV Überspannung entspricht somit einer reinen Kondensatorladung und kann als Basislinie für alle anderen Transienten gesehen werden. Bei höheren Überspannungen können Keime gebildet werden (siehe auch Strom-Potential Zusammenhang in Abbildung 40c) und es wird ein zweiter Stromanstieg durch die Abscheidung von Blei auf die Elektrode registriert. Je höher dabei die Überspannung ist, desto steiler ist der Anstieg. Ist das darauffolgende Strommaximum erreicht, laufen schließlich alle Kurven in einen hyperbolischen Stromabfall zusammen, welcher dem Diffusionsgrenzstrom an die planare Elektrode nach Cottrell (Gl. (31)) entspricht.

Die hohe Doppelschichtkapazität C_{DS} und die dadurch bewirkte lange Abklingdauer $\tau = RC_{DS}$ der Doppelschichtladung (mit R als Innenwiderstand der Zelle) stellt einen deutlichen Unterschied zu bereits veröffentlichten Metallabscheidungen dar. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass die Graphitelektrode eine höhere Rauigkeit und eine höhere spezifische Kapazität besitzt, als die üblicherweise verwendeten hochpolierten Elektroden aus Metall oder glasartigem Kohlenstoff, an welchem meistens nur ein vernachlässigbarer kapazitiver Strompeak gemessen wird.^[225] Die Folge ist, dass im Falle der Graphitelektrode die Doppelschichtladung den Stromanstieg der Keimbildung signifikant überlagert und verzerrt. Die Lage der Strommaxima wird durch diesen Untergrund zu höheren Strömen und Zeiten verschoben. Um die rein faradayschen Strom-Zeit-Transienten zu erhalten, wie sie exemplarisch in Abbildung 7a für instantanes und progressives Keimwachstum dargestellt sind, muss demnach der kapazitive Beitrag subtrahiert werden.

Die Korrektur des kapazitiven Stromanteils erfolgt auf Basis der Kurve mit 0 mV Abscheideüberspannung. Der Abklingstrom eines Kondensators entspricht im Allgemeinen der Form $j = j_0 \exp(-t/\tau)$, wobei der maximale Strom zu Beginn $j_0 = U/R$ proportional zur angelegten Spannung ist. Der kapazitive Untergrund kann somit durch eine entsprechende Skalierung der Basiskurve mittels konstanten Faktors auf jede beliebige Abscheideüberspannung angepasst werden. Eine anschließende Subtraktion der skalierten Basislinie von der ursprünglichen Transiente führt zu den rein faradayschen Strom-Zeit-Kurven, wie sie in Abbildung 44b normiert auf die Elektrodenfläche von

0,38 cm² aufgetragen sind. Der Diffusionsgrenzstrom wurde mithilfe der Cottrell-Gleichung (31) auf S. 31 berechnet, wobei als Konzentration der Blei-Ionen $c = 20 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ und als Diffusionskonstante ein Literaturwert von $D = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ verwendet wurden.^[226] Im Falle der Reduktion zweiwertigen Bleis gilt außerdem $z = 2$. Die berechnete Kurve bildet den abfallenden Strom der korrigierten Strom-Zeit-Transienten nahezu deckungsgleich ab. Die sehr gute Übereinstimmung mit der Messung beweist, dass das Keimwachstum nach kurzer Zeit rein diffusionslimitiert abläuft.

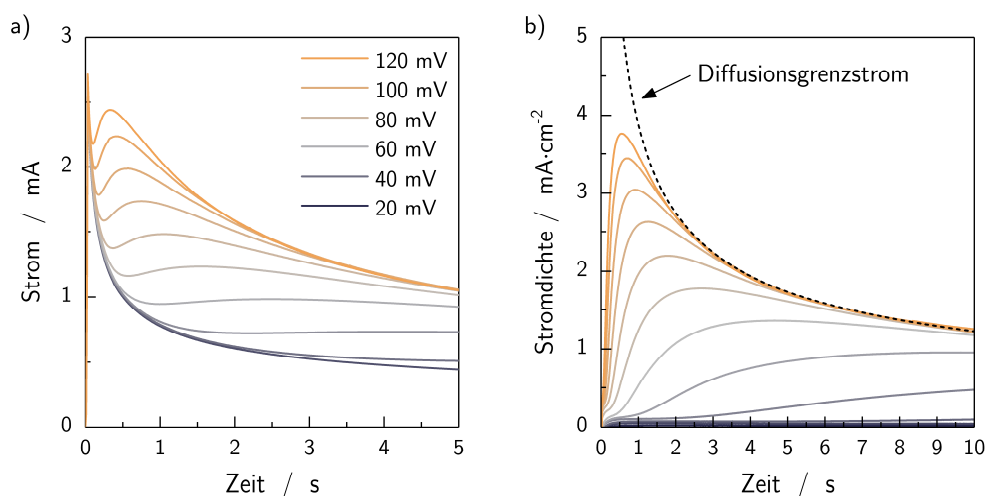


Abbildung 44: Strom-Zeit-Transienten einer potentiostatischen Abscheidung von Blei auf Graphit aus einer 0,02 mol l⁻¹ Bleinitratlösung mit 1 mol l⁻¹ Kaliumnitrat als Hilfselektrolyt. Dargestellt sind Transienten für unterschiedliche kathodische Abscheideüberspannungen zwischen 0 mV und 150 mV ohne (a) und mit Korrektur der Doppelschichtladung (b).

Durch doppellogarithmische Auftragung der Strom-Zeit Transienten in Abbildung 45a ergibt sich eine $t^{3/2}$ -Abhängigkeit bis zum Erreichen des Strommaximums, welche progressives Keimwachstum in der Näherung sehr kleiner Zeiten repräsentiert (Grenzwertbetrachtung $t \rightarrow 0$ in Gleichung (36) auf S. 31). Ein progressives Keimwachstum zu Beginn der Elektrokristallisation kann zum Teil auch in der Literatur beobachtet werden.^[57] In diesem kurzen Zeitintervall, in dem noch keine Limitierung durch den Massentransport vorliegt, werden parallel zum Anwachsen bestehender Keime, weitere aktive Stellen in Keime umgewandelt. Mit Einsetzen der Diffusionslimitierung werden schließlich alle nachgelieferten Blei-Ionen an bestehende Partikel angelagert, wobei die Keimzahldichte annähernd konstant bleibt (instantanes Regime). Zum Beweis des Übergangs von progressiver zu instantaner Keimbildung wird, wie auf S. 32 beschrieben, die dimensionslose Auftragung der Transienten in Abbildung 45b genutzt.

Es wird deutlich, dass die Transienten zu Beginn dem progressiven Stromverlauf folgen und kurz vor Erreichen der Strommaxima in ein instantanes Kristallisationsregime übergehen.

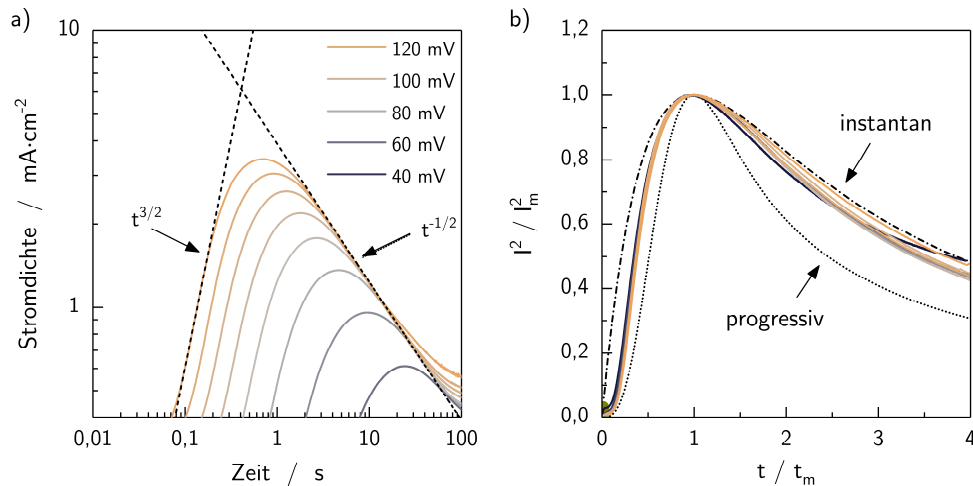


Abbildung 45: Auftragung der um die Doppelschichtladung korrigierten Strom-Zeit-Transienten aus Abbildung 44b in doppellogarithmischer (a) und dimensionsloser Form (b) zusammen mit den theoretischen Stromgrenzen der instantanen und progressiven Keimbildung.

Mithilfe von Gleichung (37) lässt sich schließlich für jede Abscheideüberspannung die Keimzahldichte aus dem Maximum der Transiente bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 46a gegenüber der entsprechenden Überspannung aufgetragen. Offensichtlich nimmt die Keimzahldichte mit Erhöhung der Überspannung zu. Dies ist aus energetischer Sicht zu erwarten, da mit zunehmender Überspannung die kritische Clustergröße nach Gleichung (26) heruntersetzt wird, wodurch insgesamt mehr Keime aktiv werden.

Um das Modell zu validieren, ist ein Vergleich der Berechnungen mit den mikroskopischen Aufnahmen potentialabhängiger Abscheidungen sinnvoll. In Abbildung 46b sind aus diesem Grund REM-Aufnahmen der potentiostatischen Elektrokristallisation von Blei auf Graphit für vier unterschiedliche Abscheideüberspannungen dargestellt. Die Abscheideüberspannungen von 100 mV bis 400 mV sind so gewählt, dass sich deutliche Unterschiede in der Keimzahldichte ergeben. Es zeigt sich, dass die Dichte an Bleipartikeln entsprechend der Vorhersage überproportional mit Erhöhen der Abscheidespannung zunimmt und signifikant mehr aktive Zentren bei höherer Spannung adressiert werden können. Ein Vergleich der Aufnahme bei 100 mV Überspannung mit der berechneten Keimzahldichte von $7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ aus Abbildung 46b, liefert eine gute Übereinstimmung. So können in der REM-Aufnahme etwa 40 Partikel auf einer Fläche

von $4500 \mu\text{m}^2$ beobachtet werden, was zu einer Keimzahldichte von $9 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$ führt. Dieses exemplarische Beispiel wurde an anderer Stelle mit vergleichbarem Ergebnis wiederholt. Die Bestimmung der Keimzahldichte auf mikroskopische und chronoamperometrische Weise liefert sehr ähnliche Werte und das Modell ist dadurch validiert. Die Auswertung der Strom-Zeit-Transienten ist die elegantere der beiden Methoden, da sie schneller erfolgen kann und zudem eine mittlere Keimzahldichte der gesamten Elektrode angibt.

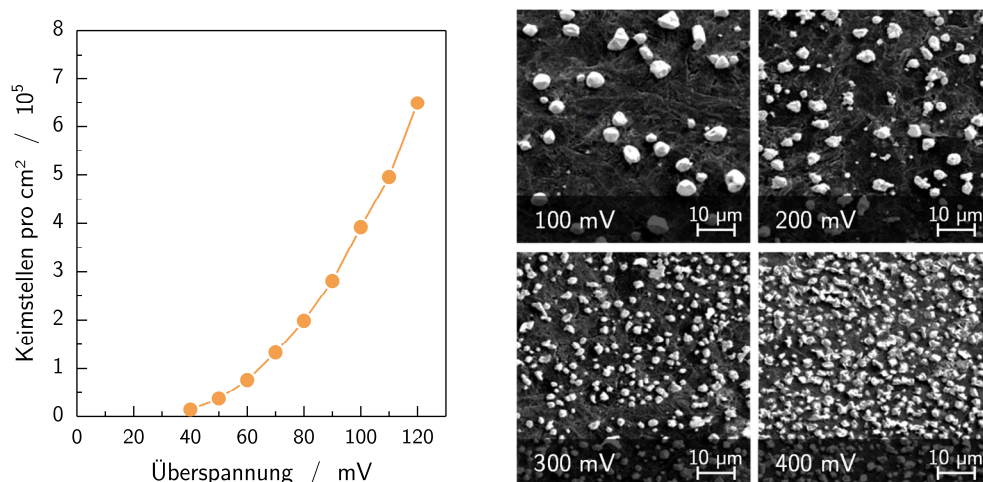


Abbildung 46: Links: Anzahl an aktiven Keimstellen pro Quadratzentimeter gegenüber dem Abscheideüberpotential. Rechts: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Elektrokrystallisation einer Ladungsmenge von 100mAs cm^{-2} Blei auf Graphit bei den Abscheideüberspannungen 100 mV, 200 mV, 300 mV und 400 mV vs. Pb/Pb^{2+} .

Zusammenfassend ist die Evaluierung des Modellsystems erfolgreich. Die Abscheidung von Blei aus gering konzentrierter Bleinitrat-Lösung ermöglicht es, aktive Keimstellen auf binderfreien Graphitelektroden potentialabhängig zu bestimmen. Die Modellierung der Strom-Zeit-Transienten kann durch die Verwendung eines dreidimensionalen Keimbildungsmodells mit Berücksichtigung des Überlapps der Diffusionszonen erfolgen und deckt sich dabei mit den mikroskopischen Beobachtungen. Im Gegensatz zu Abscheidungen von Blei auf glasartigem Kohlenstoff muss bei der Verwendung von Graphitelektroden zwingend jedoch eine Korrektur der Doppelschichtladung erfolgen.

6.2 EINFLUSS VON OBERFLÄCHENAKTIVEN ADDITIVEN

Nachdem eine Methodik zur Analyse der Abscheidung von Blei auf Graphit weiterentwickelt wurde, wird in diesem Kapitel der Einfluss von Ligninsulfonat auf die Elektrokrystallisation von Blei auf Graphit untersucht. Seit langem wird Ligninsulfonat

als oberflächenaktives Additiv in geringen Konzentrationen zum negativen Aktivmaterial gegeben, um unter anderem das Kristallwachstum zu optimieren.^[227,228] Der Einfluss des organischen Additivs auf die Keimbildung von Blei auf Graphit wurde bislang jedoch nicht untersucht. Aus diesem Grund wird eine Abscheidungs-Messreihe durchgeführt, in welcher der Anteil an gelöstem Ligninsulfonat im Elektrolyten schrittweise von $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ über $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ auf $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ erhöht wird. Hierfür wird pulverförmiges Natrium-Ligninsulfonat mit dem Handelsnamen *Vanisperse A* der Firma Borregaard LignoTech (Norwegen) verwendet, welches ein weit verbreitetes Additiv in der Bleibatterieindustrie ist. Die elektrochemische Abscheidung erfolgt analog zur Beschreibung in Kapitel 6.1 in einer $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ Bleinitrat-Lösung bei unterschiedlichen Abscheidepotentialen.

In Abbildung 47 sind Strom-Zeit-Transienten der drei genannten Ligninsulfonat-Konzentrationen für Abscheideüberspannungen von 50 mV, 100 mV und 150 mV dargestellt. Ein Vergleich der drei Graphen zeigt, dass das Ligninsulfonat keine Auswirkungen auf den Diffusionsgrenzstrom hat und somit nicht die Konzentration und Diffusivität der Blei-Ionen oder die elektrochemische aktive Oberfläche der Elektrode verändert; alle Transienten nähern sich nach Erreichen der Strommaxima an dieselbe gestrichelte Kurve an, welche dem Diffusionsstrom an die planare Elektrode nach Gleichung (31) entspricht. Gleichzeitig bedeutet dies, dass das Modell der dreidimensionalen Keimbildung inkl. Diffusionslimitierung weiterhin verwendet werden kann und die Ergebnisse mit bisherigen Resultaten verglichen werden können. Der signifikante Einfluss des Ligninsulfonats offenbart sich bei Blick auf die Lage der Strommaxima. Diese treten später ein, je höher die Konzentration des Additivs ist. Offensichtlich hemmt der Zusatz die Bleireduktion kinetisch und es fließen zu Beginn der Abscheidung geringere Ströme. Bereits aus früheren Studien ist bekannt, dass durch Zugabe von Ligninsulfonat zur negativen Elektrode die Überspannungen der Ladereaktionen erhöht werden.^[73,229,230] Dabei wird davon ausgegangen, dass das Molekül sich gleich einem Tensid auf der Bleioberfläche anlagert und eine Art passivierende Schicht ausbildet, die einen zusätzlichen Widerstand beim Ladungsdurchtritt bewirkt.^[231] Diese Annahme passt sehr gut zu den hier gemachten Beobachtungen.

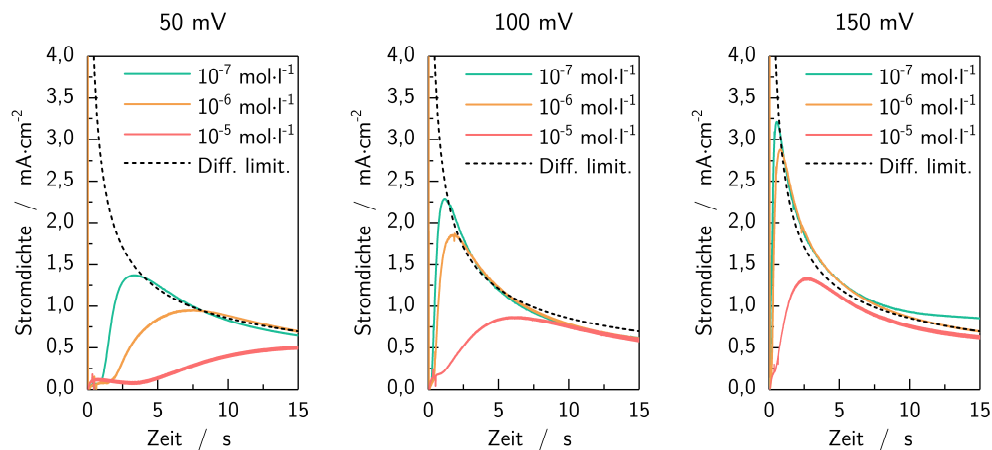


Abbildung 47: Strom-Zeit-Transienten der Elektrokrystallisation von Blei auf Graphit bei 50 mV (links), 100 mV (Mitte) und 150 mV Abscheideüberspannung (rechts) für drei unterschiedliche Konzentrationen an Ligninsulfonat im Elektrolyten: $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Der maximale, diffusionslimitierte Grenzstrom ist durch die gestrichelte Linie dargestellt.

Wie schon im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, lässt sich aus den Zeiten der Strommaxima die Keimzahldichte berechnen. Die Dauer bis zum Erreichen des Maximalstroms ist dabei indirekt proportional zur Anzahl an aktiven Keimstellen. In Abbildung 48a ist die mittels Gleichung (37) bestimmte Keimzahldichte in Abhängigkeit der Überspannung für verschiedene Additivkonzentration aufgetragen. Offensichtlich reduziert das Additiv aufgrund der Hemmung der Reaktion die Anzahl an aktiven Zentren. Die Adressierung derselben Anzahl an Keimen erfordert daher eine deutlich höhere Überspannung. Mithilfe der in Abbildung 48b dargestellten dimensionslosen Transienten bei einer Überspannung von 100 mV kann außerdem bewiesen werden, dass sich das Keimwachstum durch Erhöhen des Anteils an organischem Additiv von ursprünglich instantanem Regime hin zu progressivem Wachstum verändert. Die Geschwindigkeitskonstante der Bleiabscheidung wird demzufolge sehr stark reduziert, was eine anfangs geringe Zahl an aktiven Zentren bewirkt, welche allerdings über die Zeit ansteigt.

Zur Überprüfung der chronoamperometrischen Analyse werden in Abbildung 49 REM-Aufnahmen zweier Abscheidungen mit und ohne Ligninsulfonat-Zusatz verglichen. Als Ladungsübertrag sind 100 mAs cm^{-2} und 500 mAs cm^{-2} gewählt. Dies entspricht einer Abscheidedauer von etwa zwei beziehungsweise zehn Minuten.

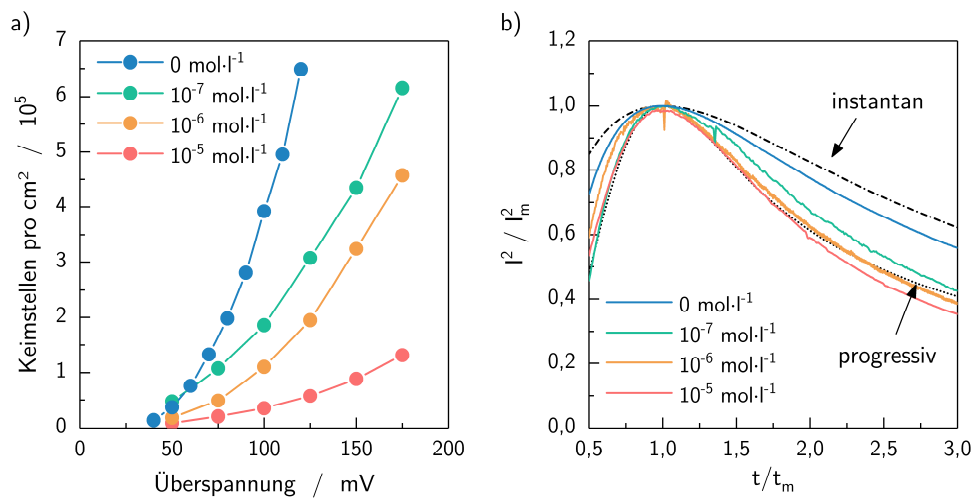


Abbildung 48: a) Zusammenhang zwischen Abscheideüberspannung und Keimzahldichte für unterschiedliche Konzentrationen an Ligninsulfonat im Elektrolyten. b) Dimensionslose Darstellung der Strom-Zeit-Transienten bei 100 mV Abscheideüberspannung zusammen mit den theoretischen Transienten für instantane und progressive Keimbildung.

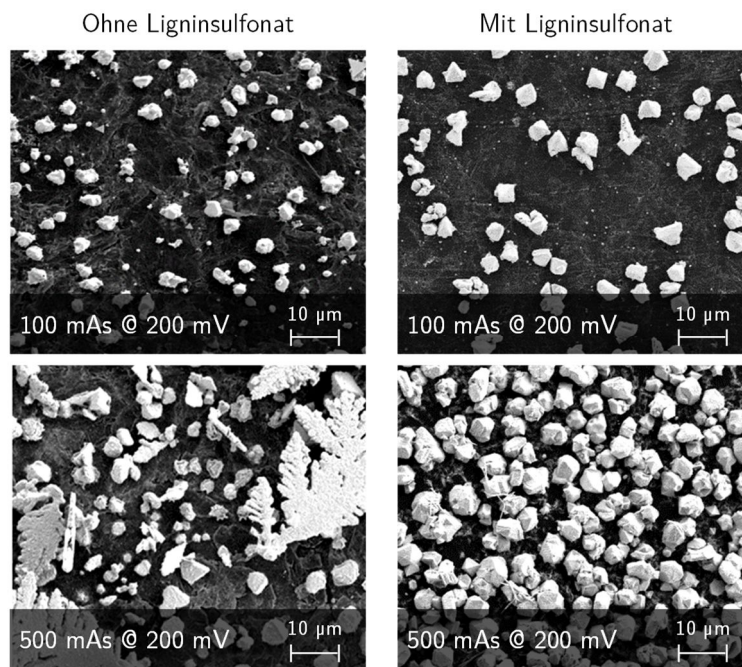


Abbildung 49: REM-Aufnahmen der potentiostatischen Blei-Abscheidung einer Ladungsmenge von 100 mAs cm^{-2} (oben) und 500 mAs cm^{-2} (unten) bei 200 mV Überspannung. Links und rechts entsprechen Abscheidungen ohne bzw. mit $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ligninsulfonat im Elektrolyten.

Die Abbildungen machen den Effekt des organischen Additivs nochmals deutlich. Ohne Zugabe des Additivs bleibt die Anzahl der Bleipartikel annähernd konstant und eine

längere Elektrokristallisation führt hauptsächlich zum Anwachsen der Partikel und zur Ausbildung von dendritischen Strukturen. Im Gegensatz dazu führt die passivierende Wirkung des Ligninsulfonats zu einem progressiven Anwachsen der Keimstellen und verhindert die Bildung dendritischer Strukturen.^[232,233] Von dieser sogenannten inhibierenden Wirkung oberflächenaktiver Moleküle wird heutzutage oftmals in der Galvanotechnik Gebrauch gemacht. So führt ein kontrollierter Zusatz von Ligninsulfonat zur homogenen Beschichtung von beispielsweise Blei-Zinn Legierungen.^[223]

Zwei Schlüsse lassen sich aus diesen Beobachtungen bezüglich negativer Blei-Kohlenstoff Elektroden ziehen. Das entwickelte Abscheidungsmodell zur Untersuchung der Keimbildung von Blei auf Graphit ermöglicht es, die Einflüsse organischer Additive zu untersuchen. Die Methodik bietet sich daher als Screening-Methode zur Optimierung oberflächenaktiver Zusätze des negativen Aktivmaterials an. Gleichsam zeigt sich, dass der Additivzusatz die Elektrokristallisation von Blei auf Graphit derart hemmt, dass im Bereich batterierelevanter Überspannungen von einem progressiven Keimwachstum auszugehen ist.

6.3 EINFLUSS DER GRAPHIT-ART

In diesem Kapitel soll analysiert werden, ob die Beschaffenheit des Graphits Einfluss auf die Elektrokristallisation hat, oder ob die Anzahl aktiver Keimstellen unabhängig vom Substrat ist und nur durch den Messaufbau bestimmt wird. Um den größtmöglichen Effekt zu erzielen, werden zwei sehr unterschiedliche Graphitmaterialien verwendet, ein großpartikulärer, expandierter Naturgraphit sowie ein synthetischer, kleingemahlener Graphit.

Die Analyse der aktiven Keimstellen erfolgt auf mikroskopische Weise und durch modellgestützte Auswertung der Strom-Zeit-Transienten analog zur Beschreibung in Kapitel 6.1. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 zusammengefasst. Sowohl die Mikroskopaufnahmen als auch Berechnungen der Keimzahldichte mithilfe des Nukleationsmodells verdeutlichen, dass der verwendete Graphit einen signifikanten Einfluss auf die Elektrokristallisation hat. Im konkreten Fall besitzt die Elektrode aus synthetischem Graphit eine um mehr als eine Größenordnung geringere Keimzahldichte als die aus expandiertem Naturgraphit. Beide Messmethodiken stimmen dabei sehr gut überein.

Um die Ursache für diesen deutlichen Unterschied herauszufinden und eine mögliche Struktur-Eigenschafts-Beziehung herzustellen, werden zunächst die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Materialien verglichen. In Abbildung 51 sind REM-

Aufnahmen beider Materialien dargestellt sowie jeweils eine hochauflösende Aufnahme der gepressten Elektrode als Inset. Der expandierte Naturgraphit weist große und anisotrope Partikel auf, welche unregelmäßige, „verfranzte“ Kanten besitzen, wohingegen der synthetische Graphit aus gleichmäßigeren und abgerundeten Primärpartikeln besteht. Aus den Bildern wird offensichtlich, dass die unterschiedliche Morphologie der Primärpartikel direkten Einfluss auf die Struktur der gepressten Elektrode hat. Die längeren und gleichzeitig dünneren Partikel des Naturgraphits sorgen für eine verbesserte Kohäsion des Materials, wodurch sich eine homogene und verhältnismäßig glatte Elektrodenoberfläche beim Pressen ergibt. Im Gegensatz dazu bewirken die kleinen, abgerundeten Partikel des synthetischen Graphits eine höhere Oberflächenrauigkeit und eine erhöhte Anzahl an sichtbaren Poren zwischen den Partikeln.

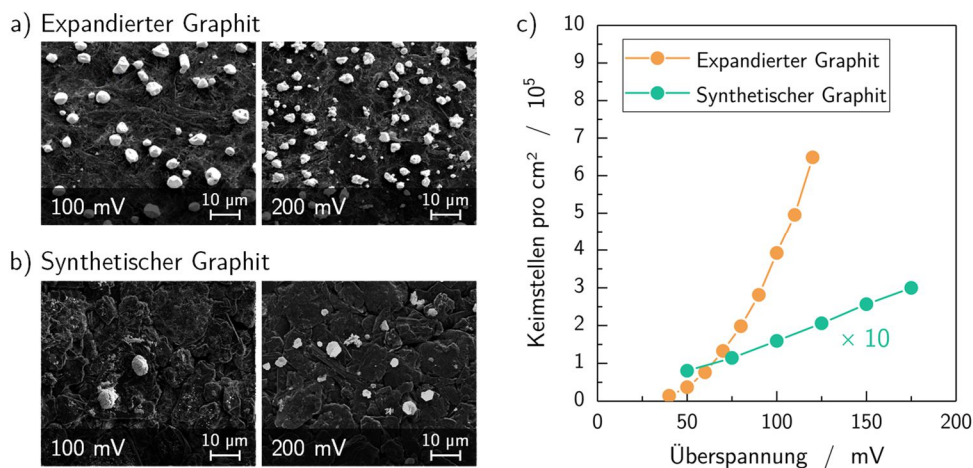


Abbildung 50: Ergebnisse der Untersuchung der Elektrokristallisation von Blei auf zwei unterschiedliche Graphitmaterialien. Sowohl der Vergleich der Mikroskopaufnahmen der potentiostatischen Abscheidung auf expandiertem (a) und synthetischem (b) Graphit, als auch die chronoamperometrische Analyse (c) der aktiven Keimzahlen zeigt ein signifikant geringeres Keimwachstum auf Elektroden aus synthetischem Graphit.

Weitere strukturelle und physikalische Eigenschaften bezüglich der spezifischen Oberfläche und Kristallinität beider Materialien sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Details zu den Messungen sind Kapitel 8.3.2 zu entnehmen. Aufgrund des Exfolierungsprozesses besitzt der expandierte Graphit eine um den Faktor drei größere spezifische Oberfläche. Die Größe der Mikrokristallite innerhalb der einzelnen Primärpartikeln unterstreicht zudem die höhere Anisotropie des Materials. Die mittels Röntgenbeugung bestimmte mittlere Kristallhöhe $L_{c,EG}$ des expandierten Naturgraphits ist mit 39 nm deutlich geringer als die des synthetischen Graphits von 117 nm. Entlang der basalen

Ebene haben beide Materialien mittlere Kristalllängen von etwa 100 nm, wobei auch hier der synthetische Graphit etwas größere kristalline Domänen aufweist.

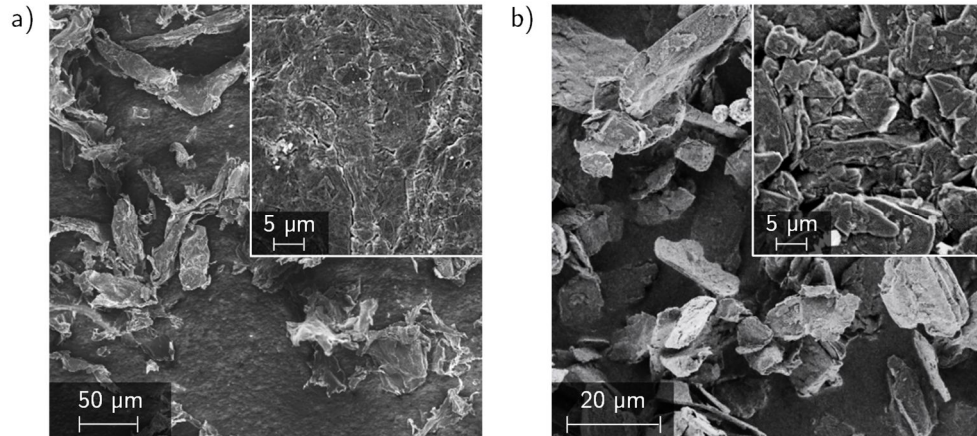


Abbildung 51: REM-Aufnahmen von expandiertem Graphit (a) und synthetischem Graphit (b). Die Insets zeigen die vergrößerte Oberfläche der gepressten Graphitelektroden aus dem jeweiligen Material.

Tabelle 4: Physikalische und strukturelle Eigenschaften des expandierten Naturgraphits und des synthetischen Graphits.

	Expandierter Graphit	Synthetischer Graphit
Partikelgröße D90	85 µm	30 µm
Spez. Oberfläche S_{BET}	28 m ² g ⁻¹	9 m ² g ⁻¹
Mittlere Kristallitlänge L_a	98 nm	150 nm
Mittlere Kristallithöhe L_c	39 nm	117 nm

Neben strukturellen Unterschieden kann auch die Oberflächenchemie eine entscheidende Rolle im Kristallisationsprozess spielen. Aus diesem Grund wurden beide Materialien mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Photoemission auf chemische Verunreinigungen untersucht. Darüber hinaus wurde der pH-Wert der Kohlenstoff-Pulver bestimmt sowie der Kontaktwinkel von Wasser auf den gepressten Elektroden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Hinsichtlich metallischer Verunreinigungen können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. Beide Materialien erzielen eine hohe Reinheit mit einem Gewichtsanteil an Fremdstoffen von unter 50 ppm. Die chemische Zusammensetzung unterscheidet sich deshalb hingegen im deutlich erhöhten Schwefelanteil im Fall des expandierten Graphits, dessen Ursprung höchstwahrscheinlich

im Exfolierungs-Prozess liegt. Der Anteil an Sauerstoff auf der Kohlenstoffoberfläche beider Materialien beträgt etwa 1 Gew.-%. Allerdings zeigen pH-Messungen an den Pulvern einen erhöhten Anteil saurer Oberflächengruppen im Fall des expandierten Graphits. Der Kontaktwinkel der gepressten Elektroden ist für beide Materialien wiederum identisch und spricht für eine ähnliche Benetzung des Materials aufgrund ähnlicher Hydrophilie.

Tabelle 5: Chemische Eigenschaften des expandierten Naturgraphits und des synthetischen Graphits.

	Expandierter Graphit	Synthetischer Graphit
Metallische Verunreinigungen (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Si)	< 50 ppm	< 50 ppm
Schwefelverunreinigung	1200 ppm	30 ppm
Oxidanteil auf Oberfläche (XPS)	1,3 at%	1,4 at%
pH-Wert	3,4	5,7
Kontaktwinkel (H ₂ O)	(46 ± 4)°	(50 ± 2)°

Neben der physikalischen und chemischen Charakterisierung wurden zusätzliche elektrochemische Messungen durchgeführt. In Abbildung 52 sind Zyklovoltammogramme gepresster Elektroden beider Materialien in reinem Hilfselektrolyten (1 mol l⁻¹ KNO₃) und bei Zusatz von 20 mmol Bleinitrat pro Liter aufgetragen. Dargestellt sind jeweils drei Zyklen der Messung an expandiertem Graphit (links) und synthetischem Graphit (rechts) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 20 mV s⁻¹. Der Strom-Potential-Verlauf der Messung in reinem Hilfselektrolyt (schwarz) bildet die Be- und Entladung der Doppelschicht ab. In beiden Fällen herrscht eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messungen in Anwesenheit der Blei-Ionen, bei welchen zusätzlich die Pb/PbSO₄ Redoxreaktion beobachtet werden kann. Bei Betrachtung des rein faradayschen Stroms der Bleireduktion und Oxidation stimmen Höhe und Fläche der Stromwellen beider Materialien gut überein, eine signifikante Änderung der Bleiabscheidung und -auflösung, sowie des Gleichgewichtspotentials ist nicht zu erkennen. Der wohl deutlichste Unterschied zwischen den Graphitmaterialien ist in der Höhe des kapazitiven Stroms zu erkennen. Die Doppelschichtkapazität der Elektrode aus synthetischem Graphit ist um beinahe eine Größenordnung der gegenüber des expandierten Graphits erhöht. Ein Grund hierfür kann am besten durch die porösere Struktur und die erhöhte Oberflächenrauigkeit

der Elektrode erklärt werden, sowie durch die kleineren Primärpartikeln im Falle des synthetischen Graphits. Die elektrochemisch aktive Oberfläche wird hierdurch deutlich vergrößert und somit auch die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht. Im Gegensatz dazu kann die Oberflächenchemie und Polarität keine oder nur eine geringe Rolle spielen, da aufgrund des geringeren pH-Werts des expandierten Graphits eine gegensätzliche Beobachtung zu erwarten wäre (siehe Kapitel 3.3.2). Ein Anstieg des elektrischen Widerstandes aufgrund vermehrter Korngrenzen und einer daraus resultierenden Fehler in der gemessenen Überspannung kann ausgeschlossen werden, da stets eine Korrektur des Innenwiderstands der Zelle erfolgt ist.¹⁵ Im Fall einer hochohmigen Graphitelektrode würden außerdem die Stromwellen flacher verlaufen und Peakpositionen des Redoxpaares stärker auseinander gehen, was ebenfalls nicht beobachtet wird.

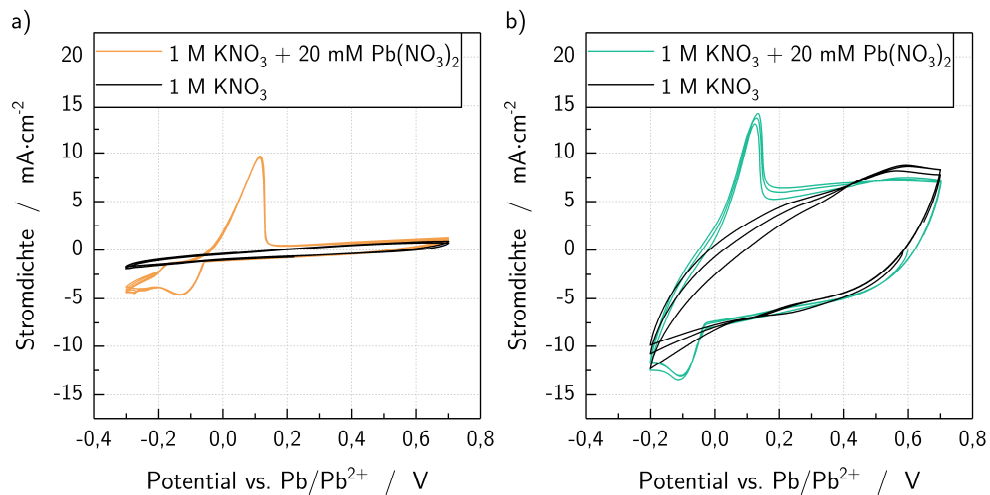


Abbildung 52: Zyklovoltammogramme von gepressten Elektroden aus expandiertem Naturgraphit (a) und synthetischem Graphit (b) bei 20 mV s⁻¹ Spannungsvorschub. Der Elektrolyt besteht aus einmolarer Kaliumnitratlösung, jeweils mit und ohne Zugabe von 20 Millimol Bleinitrat pro Liter.

Unter Berücksichtigung der Material- und Elektrodeneigenschaften kann der deutliche Unterschied zwischen der Keimzahldichte beider Materialien letztlich auf zwei Arten erklärt werden. Aus chemischer Sicht besteht die Möglichkeit, dass die erhöhte Anzahl an sauren Oberflächengruppen und Schwefelverbindungen die Keimzahldichte positiv beeinflusst. So ist anzunehmen, dass durch die Verunreinigungen Keimstellen vorliegen, welche eine Adsorption energetisch bevorzugen. Eine reine Begründung durch chemische

¹⁵ Die *iR*-Korrektur erfolgte stets zu Beginn der Messung mithilfe der *current-interrupt* Methode der NOVA Software.

Beschaffenheit genügt allerdings nicht. Ein Vergleich mit der Keimzahldichte auf glasartigem Kohlenstoff zeigt nämlich, dass bei einer idealen Kohlenstoffelektrode ohne spezielle Oberflächenchemie deutlich höhere Keimzahldichten in der Größenordnung 10^7 cm^{-2} vorliegen können.^[234] Es liegt deshalb vielmehr der Verdacht nahe, dass die strukturellen Parameter der Graphit-Elektroden entscheidend für Keimanzahl pro Fläche sind. Ein hoher Anteil an *edge*-Facetten durch kleinere Graphitpartikel führt im hier beobachteten Fall zwar zur Erhöhung der Doppelschichtkapazität, nicht jedoch zur verstärkten Keimbildung. Die Nukleation von Blei findet offensichtlich bevorzugt an den basalen Ebenen großer Partikel statt. Denkbar ist, dass sich die Blei-Partikel an Oberflächendefekten, und Kristallitkanten adsorbieren und letztlich ungehindert wachsen können. Ähnliche Beobachtungen wurden von Walter *et al.* auf hochgeordneten Graphitoberflächen beobachtet, an denen die Bleiabscheidung vorwiegend an Defekten der Graphenebenen stattfand.^[220] Ein endgültiger Nachweis kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden. Eine Messreihe mit Graphit unterschiedlicher Partikelgröße und gleicher Oberflächenbeschaffenheit könnte hier allerdings Klarheit schaffen.

6.4 AUSWIRKUNG AUF DIE STROM-POTENTIAL-CHARAKTERISTIK

Wie zu Beginn von Kapitel 6 erklärt, wird nach aktuellem Kenntnisstand davon ausgegangen, dass eine hohe Bleiaffinität des Kohlenstoffadditivs zu Verbesserungen der elektrochemischen Eigenschaften der Blei-Kohlenstoff-Elektrode führt. Um dieser Annahme auf den Grund zu gehen, soll versucht werden, einen Zusammenhang zwischen der Dichte an Bleipartikeln auf Graphit und der elektrochemischen Eigenschaften in verdünnter Schwefelsäure herzustellen. Hierfür werden Graphitelektroden mit unterschiedlicher Partikeldichte analog zu Kapitel 6 präpariert und anschließend in verdünnter Schwefelsäure analysiert.

In Abbildung 53a-d sind dreidimensionale Lasermikroskopaufnahmen der Abscheidung für vier unterschiedliche Abscheideüberspannung dargestellt. Die Partikeldichte kann aus den Bildern abgeschätzt werden und variiert über zwei Größenordnungen zwischen etwa $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ und $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Zyklovoltammogramme, welche im Anschluss an die Partikelcharakterisierung in einmolarer Schwefelsäure aufgenommen wurden, sind in Abbildung 53e aufgetragen. Offensichtlich gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Partikeldichte und elektrochemischer Aktivität. Dabei gilt, je höher die Dichte an Bleipartikeln ist, desto ausgeprägter ist die Pb/PbSO₄-Redoxreaktion. Die maximale Stromdichte und der Ladungstransfer kann etwa um Faktor 4 erhöht werden, wie mithilfe der Pfeile hervorgehoben wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ursache für diesen Effekt auf das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen

zurückzuführen ist, welches indirekt proportional zum Partikeldurchmesser ist. Eine grobe Abschätzung der Partikeldurchmesser aus den Mikroskopaufnahmen bestätigt dies. Im Fall der Abscheidung mit 50 mV ergeben sich mittlere Partikeldurchmesser von etwa 5 μm , im Fall der Abscheidung mit 200 mV ergeben sich mittlere Partikeldurchmesser von etwa 1 μm . Entscheidend ist demnach die elektrochemisch aktive Oberfläche an Blei und nicht die abgeschiedene Menge an Blei. Zu einer vergleichbaren Beobachtung kommen auch Kanamura und Takehara.^[235] Sie konnten ebenfalls nachweisen, dass die Bleisulfatreduktion verstärkt abläuft, wenn die Dichte an Bleisulfatkristallen erhöht ist. Allerdings stellten sie die Größe und Anzahl der Bleisulfatkristalle relativ ungenau über die Variation der anodischen Vorbehandlung der Bleielektrode ein.

Ein Vergleich der maximalen Ladung pro Elektrodenfläche von 100 mAs cm^{-2} , welche in Bleisulfat umgewandelt werden kann, und dem im CV beobachteten Ladungstransfer, beweist zudem, dass nur ein kleiner Teil des auf dem Graphit abgeschiedenen Bleis, sulfatiert wird. So beträgt die Ladungsmenge im Falle der höchsten Partikeldichte etwa 9 mAs cm^{-2} und damit nur 9% der durch die Bleipartikel zu Verfügung gestellten maximal möglichen Ladung. Es wird demnach nur die Oberfläche eines jeden Partikels oxidiert.

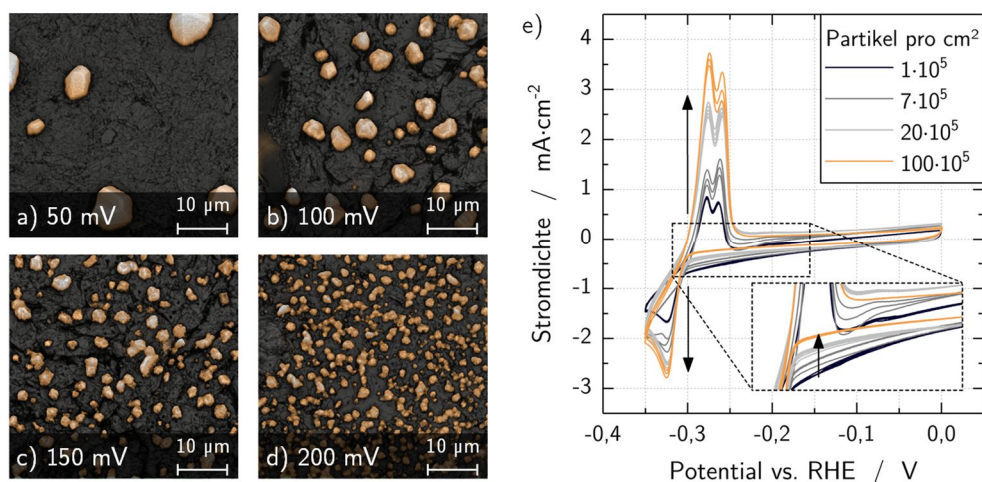


Abbildung 53: Einfluss der Keimzahldichte auf die elektrochemische Aktivität. a,b,c und d zeigen Lasermikroskopaufnahmen von vier Graphitelektroden mit einer jeweils unterschiedlichen Dichte an Bleipartikeln hergestellt mittels potentiostatischer Abscheidung von 100 mAs cm^{-2} bei 50 mV bis 200 mV Überspannung. In e sind Zyklovoltammogramme dieser Elektroden in einmolarer Schwefelsäure dargestellt (jeweils 3 Zyklen, 5 mV s^{-1}).

Eine weitere interessante Fragestellung ist, ob es einen Zusammenhang zwischen der aktiven Oberfläche an Blei und weiteren Nebenreaktionen gibt. Der Blick auf den

Untergrundstrom für Potentiale größer $-0,3\text{ V vs. RHE}$, welcher in Abbildung 53e vergrößert dargestellt ist, offenbart eine Abhängigkeit entgegengesetzt zur Pb/PbSO_4 -Reaktion. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesem kathodischen Strombeitrag um die Wasserstoffentwicklung (HER) handelt, da er für kleiner werdende Potentiale langsam zunimmt und einen irreversiblen Charakter besitzt. Die umgekehrte Abhängigkeit dieser Reaktion zur Bleipartikeldichte lässt sich wie folgt erklären. Die von Bleipartikeln bedeckte Oberfläche an Graphit nimmt mit der Partikeldichte zu. Da im gemessenen Potentialbereich die Bleipartikel oberflächlich sulfatiert sind, sind sie isolierend und aus elektrochemischer Sicht für die HER inaktiv. Die verbleibende freie Fläche an leitfähigem Graphit, welche zur Wasserstoffentwicklung beiträgt, ist umso geringer, je höher die Partikeldichte ist. Das heißt, die Wasserstoffentwicklung auf Graphitpartikeln wird durch einen erhöhten Anteil an abgeschiedenem Bleisulfat reduziert.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die Oberfläche der Bleipartikel metallisch und somit leitfähig ist. In Abbildung 54a sind Zyklovoltammogramme für die eben betrachteten Graphitelektroden für Potentiale unterhalb der Bleisulfat-Reduktion aufgetragen. In diesem Fall kann angenommen werden, dass alle Bleipartikel nahezu vollständig zu metallischem Blei reduziert sind. Interessanterweise hängt die Aktivität dann nicht länger von der Bleipartikeldichte ab. Im Gegenteil, die Elektrode mit der geringsten Partikeldichte besitzt die zweithöchste Überspannung gegenüber der HER. Dieses Verhalten kann durch Untersuchung des Doppelschichtbereichs erklärt werden. Die in Abbildung 54b aufgetragenen CVs zeigen, dass die rein kapazitiven Ströme eine entsprechende Aktivität wie im Fall der HER aufweisen. Wasserstoffentwicklung wie auch Doppelschichtkapazität hängen demnach von der Elektrodenoberfläche ab, aber nicht von der Dichte an Bleipartikeln beziehungsweise der Aktivität der Pb/PbSO_4 -Redoxreaktion. Eine Ursache für die unterschiedliche Aktivität bzgl. Doppelschichtkapazität und HER der vier Proben kann durch CVs vor der Bleiabscheidung gefunden werden (nicht dargestellt). Bereits in wässriger Bleinitrat-Lösung wird eine der Abbildung 54b entsprechende Doppelschichtkapazität beobachtet. Dies bedeutet, dass die hier gemessenen Unterschiede und Aktivitäten allein auf das Graphitpellet zurückzuführen sind und nicht auf das abgeschiedene Blei. Sie unterliegen der Schwankung der elektrochemisch aktiven Graphitoberfläche durch die Elektrodenpräparation.

Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass eine hohe Dichte an Bleisulfat-Partikeln auf Graphit zu einer gesteigerten Aktivität bzgl. der Pb/PbSO_4 -Reaktion und einer verringerten Aktivität gegenüber der Wasserstoffentwicklung führt. Sobald die Bleisulfat-Partikel zu Blei reduziert sind, wird die Wasserstoffentwicklung nicht länger unterdrückt

und hängt lediglich von der elektrochemisch aktiven Oberfläche ab. Sie ist, analog zur spezifischen Doppelschichtkapazität der Modellelektrode, unabhängig von der Bleiabscheidung und wird hauptsächlich durch die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs und durch die Rauigkeit der Elektrode bestimmt.

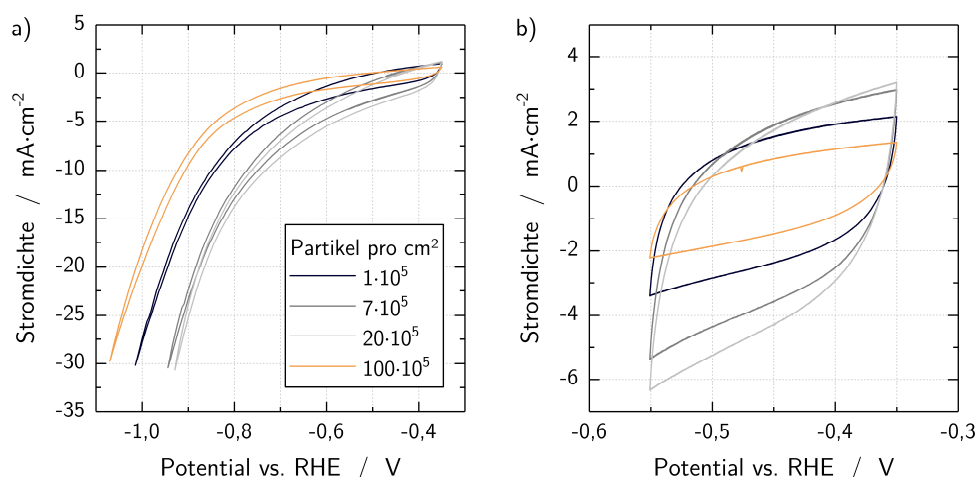


Abbildung 54: Zyklovoltammogramme (jeweils zehnter Zyklus) der vier Elektroden aus Abbildung 53 in einmolarer Schwefelsäure. Es ergeben sich unterschiedliche elektrochemische Aktivitäten im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung gemessen bei 5 mV s^{-1} (a) und im Bereich reiner Doppelschichtladung gemessen bei 100 mV s^{-1} (b).

6.5 VERHALTEN IN NEGATIVEN BLEIELEKTRODEN

Abschließend soll überprüft werden, ob es eine Verbindung zwischen der Bleiaffinität von Graphit und dem Verhalten in negativen Bleielektroden gibt und ob eine unterschiedliche Bleiaffinität einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Hierfür wurden negative Elektroden mit 2 Gew.-% Graphitzusatz präpariert. Als Graphite dienten die beiden in Kapitel 6.3 auf ihre Bleiaffinität untersuchten Materialien, ein expandierter Naturgraphit mit sehr hoher Keimzahldichte und ein synthetischer Graphit mit einer um eine Größenordnung geringeren Keimzahldichte. Die Mischung und Herstellung der Elektroden ist im Experimentalteil in Kapitel 8.1 beschrieben.

Ein erstes Indiz für die Übertragbarkeit der Keimzahldichte auf das Verhalten des Graphits in negativen Bleielektroden sind die REM-Aufnahmen in Abbildung 55. Hier sind die Oberflächen der Elektroden mit expandiertem (a) und synthetischem Graphit (b) im vollgeladenen Zustand dargestellt. Es fällt auf, dass der expandierte Graphit, trotz deutlich größerer Primärpartikel, nur schwer von der umliegenden Bleistruktur

unterscheidbar ist. Dies liegt vor allem an der sehr hohen Anzahl an Bleipartikeln, welche auf der Oberfläche der Graphitpartikel zu finden sind. Im Gegensatz dazu lassen sich die Partikel des synthetischen Graphits sehr gut erkennen, da sich kaum Bleiabscheidungen auf ihnen befinden. Analog zu Abbildung 50 und den Ergebnissen aus Kapitel 6.3 existiert offenbar auch in negativen Bleielektroden der gleiche, signifikante Unterschied in der Wechselwirkung zwischen expandiertem Graphit und Blei sowie synthetischem Graphit und Blei. Wie zu Beginn von Kapitel 6 erwähnt, konnten auch Pavlov und Co-Autoren beobachten, dass sich verschiedene Kohlenstoffe unterschiedlich gut mit dem umliegenden Blei der Elektrode verbinden.^[89] Allerdings wurden keine Gründe für dieses Verhalten genannt. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Keimzahldichte im Abscheideexperiment (Kapitel 6.3) und der Bedeckung mit Blei in Blei-Kohlenstoff-Elektroden, erlaubt zum ersten Mal eine Aussage über die möglichen Ursachen einer hohen oder geringen Bleiaffinität von graphitischen Kohlenstoffen in Bleielektroden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bedeckung der Graphitpartikel materialabhängig ist und nicht zufällig erfolgt. Die Gründe für die erhöhte Anzahl an Keimstellen im Fall des expandierten Graphits liegen, wie bereits in Kapitel 6.3 diskutiert, höchstwahrscheinlich in dessen Struktur, geprägt durch große basale Flächen und den darin enthaltenen Stufenkanten und Defekten. Der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenchemie beider Graphite kann an dieser Stelle jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

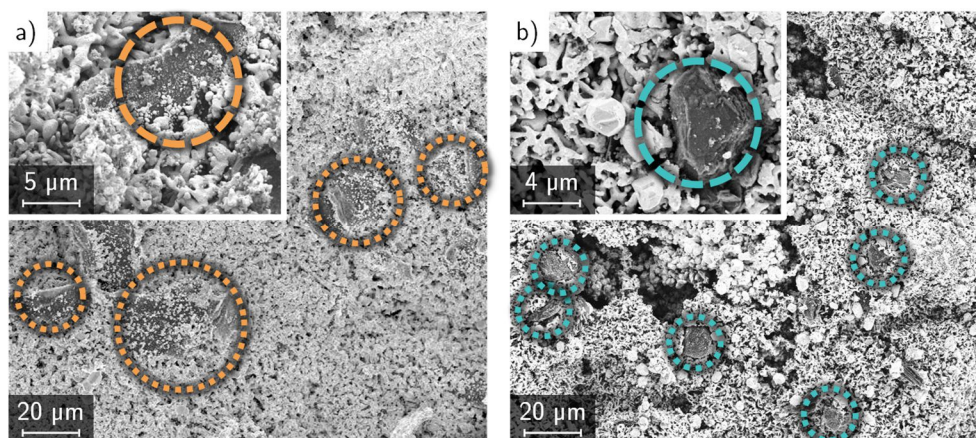


Abbildung 55: REM-Aufnahmen formierter negativer Bleielektroden mit Zugabe von expandiertem Naturgraphit (a) und synthetischem Graphit (b).

Inwiefern sich die Bleiaffinität von Graphit auf die elektrochemischen Eigenschaften der Blei-Kohlenstoff-Elektrode auswirkt, ist noch ungeklärt. Ein Blick auf Abbildung 56 und die darin dargestellten Zyklovoltammogramme im vollgeladenen Zustand ermöglicht jedoch eine erste Einschätzung. Im Vergleich zum synthetischen Graphit weist die

Elektrode mit expandiertem Graphit etwa doppelt so hohe Ströme bezüglich der Wasserstoffentwicklung auf. Hinzu kommt eine signifikant erhöhte Doppelschichtkapazität von etwa 446 mF (Ah)^{-1} gegenüber 318 mF (Ah)^{-1} . Aus den Ergebnisse mit amorphen Kohlenstoffen in Kapitel 5.3 ist diese erhöhte Aktivität zu erwarten, da der expandierte Graphit eine höhere spezifische Oberfläche besitzt als der synthetische (vgl. Tabelle 4 auf S. 133). Jedoch nimmt die Wasserstoffentwicklung nicht im gleichen Maße zu, wie es durch die Verdreifachung der spezifischen Oberfläche zu erwarten wäre. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass der expandierte Graphit zum Teil durch Blei bedeckt ist.¹⁶

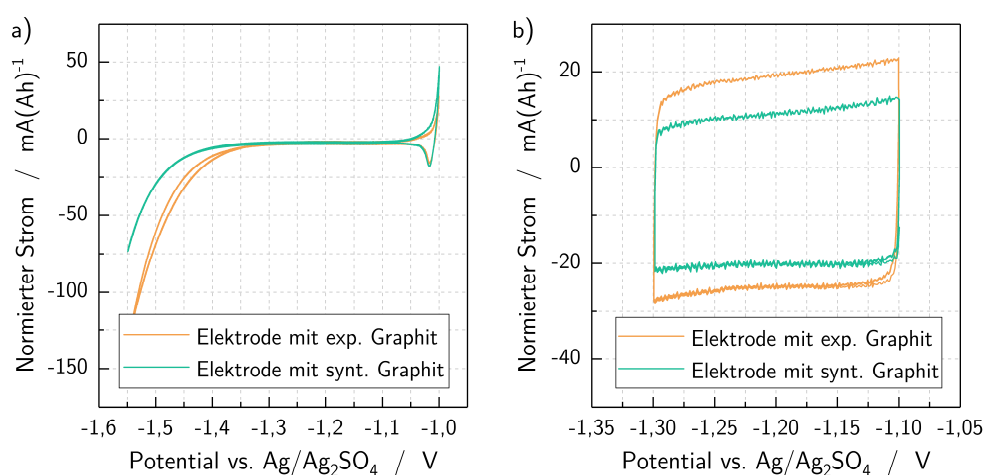


Abbildung 56: Zyklovoltammogramme (jeweils zehnter Zyklus) im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung, gemessen bei 5 mV s^{-1} , (a) und im Bereich reiner Doppelschichtladung, gemessen bei 100 mV s^{-1} , (b) an negativen Elektroden mit 2 Gew.-% Zusatz expandiertem und synthetischem Graphit.

In Kapitel 5.4.2 wurde gezeigt, dass die dynamische Stromaufnahme für amorphe Kohlenstoffe direkt proportional zur Doppelschichtkapazität der negativen Elektrode ist. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass Elektroden mit expandiertem Graphit eine deutlich höhere dynamische Stromaufnahme aufweisen als mit synthetischem Graphit. Der entsprechende Test liefert jedoch ein teilweise gegensätzliches Ergebnis. Für die Elektrode mit synthetischem Graphit ergeben sich Ladeströme von $I_{c,SG} = 0,19 \text{ A (Ah)}^{-1}$ nach Ladeshistorie und $I_{d,SG} = 0,92 \text{ A (Ah)}^{-1}$ nach Entladeshistorie, für die mit

¹⁶ Im Fall von Graphit kann der Anteil an Mikroporen vernachlässigt werden, weshalb die gemessene spezifische Oberfläche in etwa der der spezifischen externen Oberfläche entspricht.

expandiertem Graphit hingegen $I_{c,EG} = 0,22 \text{ A (Ah)}^{-1}$ und $I_{d,EG} = 0,73 \text{ A (Ah)}^{-1}$.¹⁷ Gerade beim mittleren Ladestrom nach Entladehistorie I_d , welcher nach Abbildung 38 am stärksten von der externen Oberfläche des Kohlenstoffadditivs abhängt, weist die Elektrode mit expandiertem Graphit eine um etwa 20 % geringeren Wert auf als die mit synthetischem Graphit, trotz einer um Faktor drei höheren spezifischen Oberfläche. Diese Beobachtung klingt zunächst widersprüchlich und legt die Vermutung nahe, dass im Falle graphitischer Kohlenstoffzusätze ein weiterer Mechanismus eine Rolle spielt.

Die Bleinukleation auf Graphit kann hier allerdings eine passende Erklärung liefern. Wie im Kapitel zuvor bewiesen wurde, hängt die elektrochemische Aktivität der Elektrode davon ab, in welcher Form das abgeschiedene Blei vorliegt. Ist es sulfatiert, wird im Fall einer hohen Anzahl an Bleipartikeln auf der Graphitoberfläche, die Aktivität merklich reduziert. Sind die Bleipartikel jedoch reduziert, hängt die Aktivität der Elektrode größtenteils von ihrer spezifischen Oberfläche ab. Für die amorphen Kohlenstoffe in Kapitel 5 wird keine Bleiabscheidung auf den Partikeln beobachtet, weshalb diese keinen Einfluss nimmt und Ladeströme nach Ladehistorie und Entladehistorie in ähnlicher Weise von der externen Kohlenstoffoberfläche abhängen. Im Fall von Graphitpartikeln könnte der Effekt der Bleiabscheidung allerdings relevant sein. Durch sie kann erklärt werden, weshalb der expandierte Graphit, welcher eine hohe Bleiaffinität aufweist, gerade nach Entladehistorie eine derart geringe Stromaufnahme besitzt. So können die an der Oberfläche sitzenden Bleikristalle nach einer vorangegangenen Entladeschritt als oxidiert angenommen werden, wodurch der Oberflächeneffekt durch das Graphitadditiv stark verringert wird. Anders ist es bei der Ladung nach Ladehistorie. Hier sind die auf der Graphitoberfläche sitzenden Bleipartikel im Ladeschritt zuvor bereits reduziert worden und passivieren aus diesem Grunde nicht länger die Graphitoberfläche, weshalb der Einfluss der spezifischen Oberfläche wieder dominiert. Die Elektrode mit expandiertem Graphit hat deshalb nach Ladehistorie eine erhöhte Stromaufnahme gegenüber der mit synthetischem Graphit.

6.6 ZUSAMMENFASSUNG

In Kapitel 6 wurde die Elektrokristallisation von Blei auf graphitischen Kohlenstoffzusätzen behandelt. Ausgangspunkt war die Hypothese von Pavlov *et al.*, dass Kohlenstoffadditive für die negative Elektrode eine hohe Bleiaffinität aufweisen sollten, um die Batterieeigenschaften zu verbessern.^[89]

¹⁷ Details zum Test der dynamischen Stromaufnahme sind in Kapitel 5.4.1 ab S. 105 beschrieben.

Um eine systematische Untersuchung der Abscheidung von Blei auf Graphitpulver durchführen zu können, wurde eine Messmethode evaluiert, in welcher Blei aus wässriger Lösung auf Graphitpresslingen elektrochemisch abgeschieden wird. Es stellte sich heraus, dass Blei nach dem Wachstumsprozess nach *Volmer-Weber* in partikulärer Form auf den Graphitelektroden aufwächst. Durch Ablösung der Partikel und anschließendem erneuten Abscheiden konnte außerdem gezeigt werden, dass aufwachsende Partikel stets an denselben Positionen der Oberfläche gebildet werden. Hier zeigten sich vor allem Stufenkanten an den basalen Flächen der Graphitpartikel als bleiaffin.

Die Höhe der Abscheideüberspannung bestimmt die Anzahl an aktiven Keimstellen. Mit höherer Spannung können mehr Keimstellen adressiert werden. Die Anzahl dieser Keime kann mittels Chronoamperometrie und einem Nukleationsmodell nach Scharifker und Hills ermittelt werden und stimmt sehr gut mit mikroskopischen Beobachtungen überein. Es kann von einem dreidimensionalen Keimwachstum ausgegangen werden, welches diffusionslimitiert erfolgt. Die hohe Geschwindigkeitskonste der Bleikristallisation bewirkt eine vorwiegend instantane Keimbildung. Das heißt, stabile Keime werden in den ersten Millisekunden bei Anlegen eines Abscheidepotentials erzeugt und wachsen mit zunehmender Abscheidendauer weiter an, ohne dass sich neue Partikel bilden. Durch Zugabe von oberflächenaktivem Ligninsulfonat zum Elektrolyten kann die Nukleationsgeschwindigkeit reduziert werden und die Abscheidung in ein progressives Keimwachstum überführt werden.

Durch eine zykovoltammetrische Untersuchung von Graphitelektroden, welche zuvor gezielt mit vier unterschiedlichen Dichten an Bleipartikeln beschichtet wurden, konnte die elektrochemische Aktivität der Graphitelektroden in verdünnter Schwefelsäure charakterisiert werden. Die Wasserstoffentwicklung korrelierte nach Reduktion der Bleipartikel mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Elektrode, nach Oxidation des Bleis hängt sie jedoch indirekt von der Dichte an abgeschiedenen Bleipartikeln ab.

Als besonders interessant stellte sich der Einfluss des verwendeten Graphits heraus. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit zwischen Anzahl an Keimstellen und der Primärpartikelgröße des Materials. Expandierter Graphit mit größeren Partikeln und höherer Anisotropie lieferte deutlich mehr aktive Keimstellen für die Bleiabscheidung als ein entsprechender synthetischer Graphit. Ein Einfluss der Oberflächenchemie kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Eine Untersuchung der beiden Materialien als Additiv in negativen Bleielektroden zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modellsystem und dem Einbau der Graphitpartikel in einer tatsächlichen Batterieelektrode. Im Hinblick auf die elektrochemische Aktivität dieser Bleielektroden ergab sich im Falle vollgeladener Elektroden eine Abhängigkeit der

Aktivität zur spezifischen Oberfläche des Graphits. Die Stromaufnahme der Elektroden nach vorangegangenem Entladeschritt war jedoch geringer als erwartet. Es wird deshalb vermutet, dass eine hohe Dichte an oxidierten Bleipartikeln auf der Graphitoberfläche den positiven Effekt des Kohlenstoffs auf die Stromaufnahme verringert. In Hinblick auf die Anwendung als Additiv für hohe Stromaufnahmen ist eine hohe Bleiaffinität aus diesem Grund möglicherweise nicht vorteilhaft.

An dieser Stelle könnten zukünftige Messungen weitere Klarheit liefern. Besonders hilfreich wäre eine Messreihe aus synthetischem Graphit, welcher beispielsweise durch Mahlen in unterschiedliche Partikelgrößen eingestellt wird. Auf diese Weise kann sowohl der Einfluss der Partikelgröße auf die Bleikristallisation in Modellelektroden nachgewiesen werden als auch das gegenläufige Verhalten zwischen spezifischer Oberfläche und Bleiaffinität hinsichtlich der Stromaufnahme nach Entladehistorie. Zudem sollte mithilfe zusätzlicher Batterietests geprüft werden, ob sich die Bleiaffinität auch auf andere Batterieeigenschaften auswirkt.

KAPITEL 7

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In vorliegender Dissertation wurde die Wirkweise von Kohlenstoffadditiven auf die verbesserten Ladeigenschaften negativer Blei-Kohlenstoff Elektroden systematisch untersucht, wodurch ein wichtiger Beitrag für die Weiterentwicklung modernen Blei-Säure Batterien geliefert wurde. Neben der Aufklärung der elektrochemischen Prozesse an Kohlenstoffoberflächen, trug die Arbeit dazu bei, das Verständnis hinsichtlich der Rolle des Kohlenstoffs zur Erhöhung der dynamischen Stromaufnahme zu vertiefen und eine Messmethodik zur Bestimmung der Blei-Affinität von Graphitpulver zu entwickeln. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser drei Themenfelder werden an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst.

Elektrochemische Untersuchungen an amorphem Kohlenstoff: Um ein grundsätzliches Verständnis über die elektrochemische Aktivität von Kohlenstoff in verdünnter Schwefelsäure zu erhalten, wurden in Kapitel 4 die elektrochemisch ablaufenden Reaktion an der Phasengrenze Kohlenstoff/verdünnte Schwefelsäure bestimmt und diskutiert. Als Messmethode diente eine rotierende Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff. Im Gegensatz zu inerten, metallischen Elektroden, zeigte sich an glasartigem Kohlenstoff ein deutlich komplexeres Verhalten. Die Kohlenstoffoberfläche verändert sich in Abhängigkeit des anliegenden Potentials signifikant. Für Potentiale über 1,0 V vs. RHE findet eine Oxidation des Kohlenstoffs statt und eine Zersetzung zu CO₂. Diese Veränderungen haben wiederum Auswirkungen auf alle anderen elektrochemisch ablaufenden Reaktionen. So wurde durch umfassende zykovoltammetrische Untersuchungen und mithilfe der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie erstmals nachgewiesen, dass die Wasserstoffentwicklung durch kurzzeitige Oxidation des Kohlenstoffs signifikant unterdrückt werden kann. Zusätzliche Überspannungen von über

einem Volt legen den Verdacht nahe, dass die Adsorption von Protonen verhindert wird und die Zersetzung des Elektrolyten erst durch Radikalbildung bei extremen Potentialen unter $-2,0\text{ V vs. RHE}$ stattfindet. Zukünftig lässt sich dieser Effekt möglicherweise dazu einsetzen, die Nebenreaktion in Blei-Säure Batterien gezielt zu verringern.

Struktur-Eigenschafts-Beziehung zwischen externer Kohlenstoffoberfläche und dynamischer Stromaufnahme: Im Anschluss an die elektrochemische Analyse der reinen Kohlenstoffelektrode wurde in Kapitel 5 die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von amorphem Kohlenstoff auf die elektrochemische Aktivität negativer Blei-Kohlenstoff-Elektroden systematisch untersucht. Hierzu wurden Elektroden aus sechs verschiedenen negativen Aktivmasserezepturen hergestellt, welche sich einzig im zugemischten Kohlenstoffadditiv unterscheiden. Durch die Verwendung von Kohlenstoffpulver mit gezielt eingestellter spezifischer Oberfläche, konnte zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass allein die externe Kohlenstoffoberfläche relevant für die Erhöhung der Aktivität der Elektrode ist. Zyklovoltammetrische Messungen zeigten, dass sowohl die Wasserstoffentwicklungsreaktion als auch die Doppelschichtkapazität durch eine zusätzlich in die Aktivmasse eingebrachte externe Kohlenstoffoberfläche verstärkt wird. Erstmals wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Doppelschichtkapazität und dynamischer Stromaufnahme festgestellt, der belegt, dass die Erhöhung der dynamischen Stromaufnahme auf einen reinen Oberflächeneffekt zurückzuführen ist. Da sowohl der Strom durch die Wasserstoffentwicklung als auch durch die Ladung der Doppelschicht nicht ausreichen, um die erhöhte Stromaufnahme zu erklären, muss davon ausgegangen werden, dass die Bleisulfatreduktion durch den Kohlenstoff katalysiert wird. Erklärungsansätze sind eine vergrößerte aktive Oberfläche an Bleisulfat aufgrund einer erhöhten Porosität und die Adsorption des oberflächenaktiven Ligninsulfonats auf der Kohlenstoffoberfläche anstelle der des Bleisulfats.

Blei-Affinität von Graphitpulver: Abschließend wurde in Kapitel 6 eine neue Messmethodik evaluiert, um die Elektrokristallisation von Blei auf Kohlenstoffadditiven zu charakterisieren. Hierfür wurde Bleimetall potentiostatisch aus wässriger Lösung auf graphitische Kohlenstoffelektroden abgeschieden und das Kristallwachstum und die Keimzahldichte anhand mikroskopischer Betrachtungen und Modellierung der Strom-Zeit-Transienten analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich Blei in partikulärer Form an definierten Stellen der Graphitkristalle abscheidet und dass die Anzahl an Keimstellen durch die Höhe der Abscheidespannung variiert werden kann. In Anwesenheit von Ligninsulfonat wird das Keimwachstum verlangsamt und die ursprünglich instantane Keimbildung in eine progressive überführt. Ein für die

Anwendung besonders relevantes Ergebnis lieferte der Vergleich zweier kommerzieller Graphitpulver, welche sowohl im Modellversuch, als auch als Additiv in negativen Bleielektroden eine signifikant unterschiedliche Keimzahldichte aufzeigten. Graphite mit einer hohen Kristallitgröße zeigen eine besonders hohe Bleiaffinität. Erste Untersuchungen legen zudem nahe, dass eine hohe Bleiaffinität unvorteilhaft für die Ausbildung einer hohen dynamischen Stromaufnahme ist, da in diesem Falle die Oberfläche des Kohlenstoffs mit Blei bedeckt wird und der Oberflächeneffekt des Kohlenstoffs somit verringert wird.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse tragen wesentlich dazu bei eine neue Generation von Blei-Säure Batterien designen und entwickeln zu können. Insbesondere durch die Kombination grundlegender elektrochemischer Methoden mit modernster Analytik konnte wissenschaftliches Neuland betreten werden. Neben zwei Veröffentlichungen wurden die Ergebnisse dieser Doktorarbeit auf insgesamt elf internationalen Konferenzen vorgestellt, darunter zwei eingeladene Vorträge auf der AABC Europe, einer der größten europäischen Batteriekonferenzen. Basierend auf den Ergebnissen und der Methodenentwicklung dieser Arbeit wurde zudem eine eigenständige Arbeitsgruppe am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg aufgebaut, finanziert durch eine Vielzahl an Industrieprojekten.

Das generierte Verständnis über den Einfluss der Kohlenstoffmorphologie auf die Aktivität der negativen Elektrode erlaubt zukünftig eine zielgerichtete Erhöhung der dynamischen Stromaufnahme. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen es, die CO₂-Einsparungen durch Mikro-Hybrid Fahrzeuge bei gleichbleibenden Kosten noch einmal deutlich zu erhöhen. Somit wird ein wichtiger Beitrag zur Energiewende geliefert. Wird es in naher Zukunft möglich sein, durch maßgeschneiderte Additivmischungen eine dynamische Stromaufnahme von 2 A(Ah)^{-1} zu erreichen, können Blei-Säure Batterien mittel- bis langfristig in einem Großteil der hybridisierten Fahrzeuge Einsatz finden. Außerdem ergeben sich Synergieeffekte zu weiteren Anwendungsgebieten und Absatzmärkten. Durch eine erhöhte Stromaufnahme und Zyklenstabilität im teilgeladenen Zustand sind Blei-Säure Batterien eine ideale Möglichkeit zur Zwischenspeicherung volatiler Energiequellen. Aufgrund des geschlossenen Wertstoffkreislaufs und der kostengünstigen Produktion ist die Verwendung von Blei-Säure Batterien aus ökonomischer als auch ökologischer Sicht von hoher Relevanz. Sie werden deshalb weiterhin ein zentraler Bestandteil der weltweiten Energieversorgung sein.

SUMMARY

This study elucidated the mechanism of carbon additives on the improved charging behavior of negative lead-carbon electrodes, thus making a major contribution to further development of modern lead-acid batteries. In addition to the investigation of the electrochemical processes occurring at the interface between carbon and diluted sulfuric acid, a better understanding of the role of carbon additives in the dynamic charge acceptance was gained. Additionally, a new method was established to characterize the affinity of graphite powder towards lead. The major findings of the three main parts of this work are summarized below.

Electrochemical activity of amorphous carbon: The electrochemical reactions that take place at the phase boundary carbon/sulfuric acid were defined in chapter 4 in order to have a better general understanding of the electrochemical activity of carbon in dilute sulfuric acid. The measurements were performed on a rotating disc electrode setup with a glassy carbon electrode. The glassy carbon electrode revealed a much more complex behavior in contrast to inert metallic electrodes. Specifically, the carbon surface changes significantly depending on the applied potential. For potentials above 1.0 V vs. RHE, the carbon electrode is oxidized and decomposes into CO₂. This affects all of the other electrochemical reactions. Through an extensive study via cyclic voltammetry and differential electrochemical mass spectroscopy, for the first time, evidence could be provided that the hydrogen evolution reaction can be suppressed significantly by a short anodic oxidation of the carbon electrode. An additional overvoltage of more than one volt suggests an impeded adsorption of protons and a generation of molecular hydrogen only for extremely negative potentials below -2.0 V vs. RHE via hydrogen radicals occurs. This effect might be systematically applied in the future to lower the side reactions in lead-acid batteries.

Structure-property relationship between amorphous carbon and the dynamic charge acceptance: Following the analysis of the glassy carbon electrode, the structure-property relationship between amorphous carbon and the dynamic charge acceptance of negative lead-carbon electrodes was systematically investigated in chapter 5. Electrodes with six different active material formulations were produced in which only the type of carbon additive was changed. Through the implementation of carbon powders with a tailored specific surface area it could be proven, for the first time that the external surface area of the carbon particles has an effect on the electrochemical activity of the electrode. Cyclic voltammetry revealed an increase in the hydrogen evolution activity as well as double layer capacitance with higher external carbon surface areas. A linear relationship between the double layer capacitance and the dynamic charge acceptance indicated for the first time that the improved charging behavior of the electrodes originates solely from a surface area effect of the carbon additive. It can be concluded that the increase in charge acceptance has to be generated by a catalyzed reduction of lead sulfate as the hydrogen evolution reaction and the double layer charging cannot deliver as much charging current as is observed in the test. This result could be explained by an increased electrochemical active surface area of lead sulfate either by an improved porosity due to the presence of the carbon or by the adsorption of lignosulfonate onto the carbon surface that would otherwise block the lead sulfate.

Lead-affinity of graphite: In chapter 6, a new method was introduced to characterize the electrocrystallization of lead on carbon additives. Potentiostatic deposition from aqueous solution was applied to analyze the nucleation and growth mechanism of lead on graphite powder. The number of active nucleation sites was evaluated by microscopic investigation and by modelling of the current-time transients. The measurements revealed that single lead particles are deposited on defined sites of the graphite surface. The number of active sites can be varied by adjusting the deposition overpotential. Lignosulfonate slows the nucleation process and changes the nucleation from an instantaneous to a progressive regime. The comparison of two different commercially available graphite powders provided an important result with respect to the application. Expanded graphite with a big crystallite size exhibits an exceptionally high affinity towards lead. Initial investigations also indicate that a high number of lead particles on graphite is disadvantageous for generating a high dynamic charge acceptance. In this case, a bigger part of the carbon surface area can be covered by lead and therefore reduces the effect of the carbon surface.

A major contribution was made to the development of the next generation lead-acid batteries through the results and methodologies developed in this work. Through the

combination of basic electrochemical methods with modern analytical tools, new technological ground was broken. Within the framework of this study, the results were published in two scientific journals and presented at eleven international conferences. Based on this work, a working group was established at the Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC in Würzburg that works closely together with the industry. The high relevance of this study for industry was additionally underlined by two invited talks at one major battery conference in Europe.

The principle function of the carbon morphology is more clearly understood and allows in the future a targeted optimization of the dynamic charge acceptance. These findings facilitate CO₂ emission savings in micro-hybrid cars without additional costs and therefore are able to make a valuable contribution to the energy transition. If the dynamic charge acceptance can be increased to 2 A(Ah)⁻¹ with the help of tailored additive mixtures, as described in the introduction of this work, lead-acid batteries can be widely utilized in hybridized cars in the mid and long-term. Furthermore, there are synergetic effects to other fields of application. For example, lead-acid batteries with a significant improvement in charge acceptance and an increased cycle life in partial states of charge are ideal candidates for cost efficient and safe energy storage for renewable energies. Due to the highly efficient recycling process and low-cost production, the application of lead-acid batteries is of high economical and ecological relevance and will remain a major component of the energy supply worldwide.

KAPITEL 8

EXPERIMENTELLES

8.1 HERSTELLUNG NEGATIVER BLEI-KOHLENSTOFFELEKTRODEN

Die Herstellung der negativen Elektroden umfasste das Mischen des negativen Aktivmaterials, das nachfolgende Einbringen der Paste in die Stromableitergitter, sowie die abschließende Reifung und Trocknung der Elektroden.

Die Präparation der Paste erfolgte mithilfe eines Speedmixers (*SpeedMixerTM*, Modell DAC 400, Hauschild & Co KG). Das Pastenrezept beinhaltete die in Tabelle 6 aufgeführten Komponenten. Beim Bleistaub handelte es sich um sogenannten Mühlenstaub, der von einem deutschen Batteriehersteller zur Verfügung gestellt wurde. Der Staub setzte sich zu etwa 75 Gew.-% aus Bleimonoxid und zu 25 Gew.-% aus Blei zusammen. Der Anteil von 0,8 % Bariumsulfat (Merck Chemicals GmbH) und 0,2 %, Natrium-Ligninsulfonat (*Vanisperse A*, Borregaard LignoTech, Norwegen) bezogen auf die Menge eingesetzten Bleistaubs, wurde der Veröffentlichung von Pavlov *et al.* entnommen.^[229] Die Menge an dem zu untersuchenden Kohlenstoffadditiv wurde mit 2,0 % so hoch gewählt, dass der Einfluss der Kohlenstoffoberfläche möglichst deutlich hervortritt. Das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Wasser wurde aus dem Lehrbuch von Pavlov abgeleitet.^[75] Im hier beschriebenen Fall wurde eine für die Anwendung typische Pastendichte von $4,2 \text{ g cm}^{-3}$ erhalten und eine Viskosität, die sich sehr gut zum manuellen Pastieren eignet.¹⁸

¹⁸ Eine absolute Viskosität kann nicht angegeben werden, da eine Vermessung mittels Rheometer aufgrund der Pastenkonsistenz nicht möglich ist. Da die Weiterverarbeitung gegeben ist, ist eine qualitative Einschätzung der Viskosität für Laborversuche jedoch ausreichend.

Tabelle 6: Zusammensetzung einer fertigen Paste zur Herstellung negativer Blei-Kohlenstoff Elektroden

	Relativer Gewichtsanteil pro Masse Bleistaub in %
Bleistaub	100
Bariumsulfat	0,8
Natrium-Ligninsulfonat	0,2
Kohlenstoffpulver	2,0
Schwefelsäure (50 % verdünnt)	8,0
Wasser	12,5

Zu Beginn des Mischprozesses wurden die trockenen Bestandteile vorgelagert und bei 800 U min^{-1} für eine Minute vorgemischt. Nach Zugabe von Wasser und Säure folgte der eigentliche Mischvorgang. Hierfür wurde die Paste abwechselnd für 60 s bei 2000 U min^{-1} gemischt und anschließend für etwa eine Minute im Eisbad gekühlt. Dies wurde solange wiederholt, bis sich eine effektive Mischzeit von zehn Minuten ergab. Durch die verwendete Prozedur konnte sichergestellt werden, dass die Pastentemperatur stets weniger als $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ betrug und somit die Zersetzung des Lignins unterbunden wurde.

Nach Fertigstellung der Aktivmaterialmischung wurde diese in zugeschnittene Gussgitter aus einer Blei-Zinn-Calcium Legierung gestrichen, welche ebenfalls von einem Batteriehersteller zur Verfügung gestellt worden waren. Die Gitter haben eine Abmessung von $5,0 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$ und eine Dicke von etwa zwei Millimetern. Die Menge an Aktivmaterial pro geometrische Elektrodenfläche betrug $0,90 \text{ g cm}^{-2} \pm 0,05 \text{ g cm}^{-2}$.

Nach dem Pastierungsprozess folgte die Reifung der Platten für 15 Stunden bei einer Temperatur von $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von 100 %. Die Elektroden wurden hierfür in einen Ofen mit einer mit Wasser gesättigten Atmosphäre gestellt. Die Kontrolle von Temperatur und Luftfeuchte erfolgte über einen Datenlogger der Firma Testo. Nach der Reifung erfolgte die Trocknung im Ofen bei ebenfalls $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ jedoch ohne befeuchtete Luft. Am Ende des Trocknungsschritts, nach neun Stunden, wurde eine Luftfeuchtigkeit von unter 10 % im Ofen gemessen und eine Restfeuchte der Elektroden von weniger als 0,1 % mittels Karl-Fischer Titration (KF Titrino, Metrohm Deutschland) bestimmt. Die Elektroden waren anschließend bereit für die weitere Verwendung.

8.2 LABORTESTZELLEN

Für die elektrochemischen Untersuchungen des Aktivmaterials sowie der elektrischen Prüfung der dynamischen Stromaufnahme wurden kleine 2 V-Labortestzellen verwendet. Die Assemblierung dieser Testzellen erfolgte nach der Skizze in Abbildung 57a. Jede Testzelle bestand aus der zu untersuchenden, negativen Elektrode, welche von zwei positiven, industriell gefertigten Elektroden umgeben war. Alle Elektroden waren beim Zusammenbau des Elektrodensatzes im gereiften, trockenen Zustand. Zwischen den Elektroden befand sich ein mikroporöser Polyethylen-Separator. Zudem wurde eine Ag/Ag₂SO₄-Referenzelektrode an der Stirnseite des Elektrodensatzes angebracht, welche es erlaubte, die Halbzellenpotentiale der positiven und negativen Elektrode getrennt voneinander zu vermessen. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte über angelötete Kupferlitzen. Die beiden positiven Elektroden wurden außerhalb des Zellgefäßes kurzgeschlossen. Um einen planparallelen Aufbau der Elektroden zu erreichen, wurde der Elektrodensatz unter leichtem Druck in das Gefäß gesetzt. Das Gefäß wurde schließlich mit Parafilm geschlossen, um einer Verdunstung des Elektrolyten entgegenzuwirken.

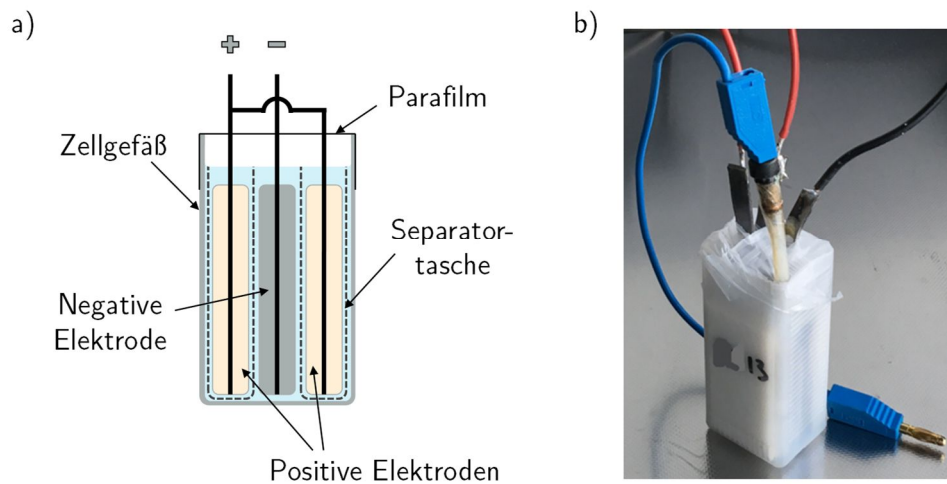


Abbildung 57: Schematischer Aufbau einer Labortestzelle (a) und fotografische Aufnahme der Testzelle (b).

Der asymmetrische Aufbau mit zwei positiven Elektroden und einer negativen Elektrode ermöglicht im Falle der elektrischen Batterietests eine Limitierung der nominellen Ladungsmenge und der dynamischen Stromaufnahme durch die negative Blei-Kohlenstoff Elektrode. Zudem besitzt auf diese Weise jede Außenseite der negativen Elektrode eine gegenüberliegende Gegenelektrode für einen optimalen Ionenaustausch.

Bevor die Testzellen für die elektrischen Tests verwendet werden konnten, mussten die Elektroden formiert werden. Diese erste Ladung erfolgte durch eine 35-stündige Ladung

mit einem konstanten Ladestrom von $2 \cdot I_{20}$, wodurch die negative Elektrode mit dem 3,5-fachen ihrer nominellen Ladungsmenge geladen wurde.¹⁹ Die Überladung ist notwendig, um eine vollständige Ladung der negativen und positiven Elektroden zu gewährleisten. Die Formierung erfolgte im Zellgefäß bei einer Elektrolytdichte von $1,14 \text{ g cm}^{-3}$. Nach Ende der Formierung wurde die verdünnte Schwefelsäure auf den Zielwert von $1,28 \text{ g cm}^{-3}$ eingestellt.

8.3 INSTRUMENTELLES

8.3.1 ELEKTROCHEMISCHE MESSTECHNIK

ZYKLOVOLTAMMETRIE

Die potentiodynamischen Untersuchungen der Modellelektroden aus Kapitel 4 und Kapitel 6 erfolgten mithilfe eines Autolab PGSTAT101 Potentiostaten der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG. Zur Aufnahme und Auswertung der Messdaten wurde die Messsoftware Nova 11.2 eingesetzt.

Für die Analyse des glasartigen Kohlenstoffs in Kapitel 4 wurde der Aufbau einer rotierenden Scheibenelektrode der Firma Pine Research Instrumentation, Inc. verwendet. Die Gegenelektrode aus Platin sowie die Arbeitselektrode des glasartigen Kohlenstoffs wurden ebenfalls über Pine Research Instrumentation, Inc. bezogen. Als Referenzelektrode diente eine reversible Wasserstoffelektrode der Firma Gaskatel GmbH sowie eine Quecksilbersulfat-Elektrode der Firma Radiometer Analytical SAS. Der schwefelsaure Elektrolyt wurde aus konzentrierter Schwefelsäure (Sigma-Aldrich) und zweifach destilliertem Wasser hergestellt.

Die zykovoltammetrischen Untersuchungen der negativen Blei-Kohlenstoff-Elektroden aus Kapitel 5 erfolgten mithilfe eines 1470E Mehrkanal-Potentiostaten der Firma Solartron Analytical (AMETEK, Inc.), welcher Stromstärken von bis zu 5 A pro Kanal erlaubt. Als Referenzelektroden wurden Ag/Ag₂SO₄-Elektroden verwendet, die entsprechend der Veröffentlichung von Ruetschi selbst hergestellt wurden.^[236]

¹⁹ I_{20} ist der Strom, welcher die Batterie in 20 Stunden entlädt. Er wird aus der empirisch bestimmten nominellen Ladungsmenge der negativen Elektrode errechnet. Der Wert I_{20} einer Elektrode mit einer nominellen Ladungsmenge von 1 Ah beträgt demnach 0,05 A.

DYNAMISCHE STROMAUFNAHME

Die Messung der dynamischen Stromaufnahme wurde an einem Batterie-Test-System für Zellproben der Firma Scienlab electronic systems GmbH durchgeführt. Das System besitzt 96 Kanäle, welche den Stromfluss jeweils auf maximal 5 A regeln können. Die Messprozedur wurde aus der europäischen Norm für Blei-Akkumulatoren-Starterbatterien EN 50342-6:2015 übertragen.^[10] Dabei wurden die für 12 V Autobatterien ausgelegten Spannungswerte durch den Faktor 1/6 auf die 2 V Testzelle angepasst. Eine entsprechende Skalierung der Entladeströme erfolgte durch Multiplikation mit 1/60, da die hier untersuchten Testzellen eine nominelle Ladungsmenge von etwa 1,2 Ah besaßen, übliche Autobatterien hingegen 60 Ah bis 80 Ah. Die Simulierung der sogenannten Zündung-Aus-Last im DCR_{ss}-Teil erfolgte je Testzelle mithilfe eines Vorschaltwiderstands von 6,3 kΩ. Er simuliert eine Entladung der Batterie um 25% ihrer nominellen Ladungsmenge pro Monat.

8.3.2 STRUKTURELLE UND CHEMISCHE ANALYSEMETHODEN

Sofern nicht anders angegeben, wurden nachfolgende Analysemethoden selbst durchgeführt und ausgewertet.

STICKSTOFFSORPTION

Die strukturelle Untersuchung der amorphen Kohlenstoffpulver bezüglich ihrer Porosität und spezifischen Oberfläche erfolgte am ZAE Bayern in Würzburg in der Arbeitsgruppe von Dr. Gudrun Reichenauer. Die Stickstoff-Sorptions-Messungen wurden an einem ASAP 2020 Analysegerät der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt. Vor der Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden die Proben bei 300 °C und einem Druck von unter 10⁻³ mbar für mindestens 12 h ausgegast. Die gemessenen Isothermen sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Durch Verwendung der BET-Methode wurde die spezifische Oberfläche S_{BET} der Pulver bestimmt.^[200,201] Mittels t-plot-Methode konnte unter Zuhilfenahme der Referenzisotherme von Magee das Mikroporenvolumen V_{mic} und die spezifische externe Oberfläche S_{ext} erhalten werden.^[202,203]

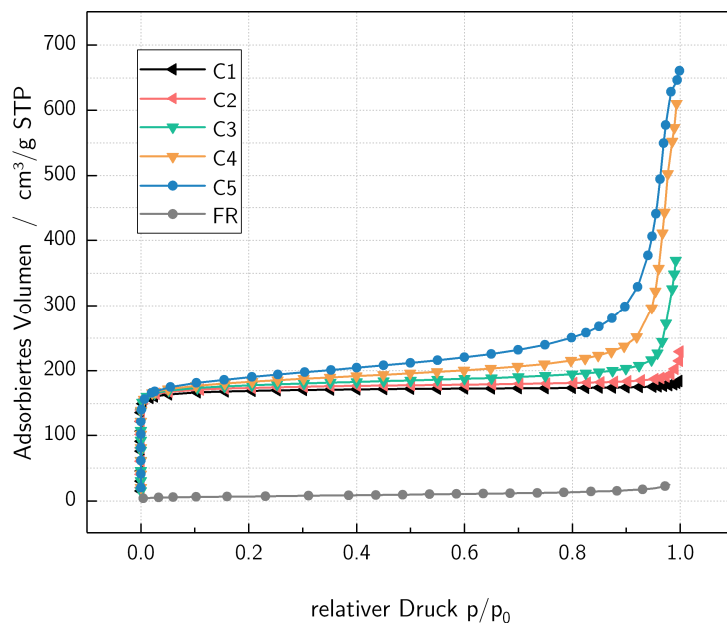


Abbildung 58: Stickstoff-Sorptionsisothermen der fünf synthetisch hergestellten amorphen Kohlenstoffpulver (C1 – C5) und des kommerziell erhältlichen Flammrußes (FR). Die Messungen C1 – C5 wurden dankenswerterweise vom ZAE-Bayern bereitgestellt.

MIKROSKOPIE

Die Aufnahmen mittels Elektronenmikroskops wurden an einem SUPRATM Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH durchgeführt. Je nachdem, ob der Sekundärelektronendetektor oder der *Inlens*-Detektor verwendet wurde, wurden Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand auf 6 kV beziehungsweise 3 kV und 6 mm beziehungsweise 4 mm eingestellt.

Die Lasermikroskopaufnahmen der Bleiabscheidungen auf Graphit entstanden an einem konfokalen 3D-Laserscanningmikroskop VK-X200 der Firma Keyence Deutschland GmbH.

RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Die Untersuchung der Graphitpulver durch Röntgenbeugung in Kapitel 6 erfolgte mithilfe eines Empyrean Röntgendiffraktometers der Firma Panalytical GmbH und einer Bragg-Brentano-Streugeometrie. Für eine qualitativ hochwertige Messung sind bei Kohlenstoff sehr dünne und homogene Pulverproben notwendig. Hierfür wurde das Graphitpulver in Wasser unter Zugabe weniger Tropfen Ethanol mittels Ultraschall dispergiert und auf einen Silizium-Substrat aufgetropft. Die Beugungsreflexe der Kupfer K_α-Strahlung

wurden in einem Winkelbereich zwischen $2\Theta = 10^\circ$ und $2\Theta = 90^\circ$ detektiert. Die Schrittweite betrug $0,01^\circ$. Zur Analyse der Kristallitgrößen L_a und L_c wurden die Halbwertsbreiten des 100-Reflexes bei $2\Theta = 42,3^\circ$ und die des 002-Reflexes bei $2\Theta = 26,4^\circ$ bestimmt und die Scherrer-Gleichung verwendet. Die Linienverbreiterung durch das Messgerät wurde durch Verwendung einer Referenzmessung an LaB_6 kompensiert.

KONTAKTWINKELMESSUNG

Der Kontaktwinkel der Graphitpulver in Kapitel wurde an einem Analysegerät DSA 100 der Firma Krüss GmbH mittels optischer Tropfenkonturanalyse bestimmt. Hierfür wurde das Graphitpulver auf einen Objektträger gepresst und der Kontaktwinkel anhand eines Wassertropfens optisch ausgewertet.

BESTIMMUNG DES PH-WERTES

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde 750 mg Graphitpulver in 15 ml destilliertes Wasser gegeben und mittels Ultraschallfänger für 10 min bei 80 W dispergiert. Unter ständigem Rühren wurde mithilfe einer kalibrierten pH-Elektrode der pH-Wert der Dispersion bestimmt. Je Pulver erfolgte die Messung dreimal.

ELEMENTARANALYSE

Die Analyse der Verunreinigungen der Graphitpulver wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an einem sequenziellen Spektrometer System der Firma Panalytical GmbH, Modell AXIOS DY 1495, am Zentrum für Angewandte Analytik ZAA des Fraunhofer ISC durchgeführt.

OBERFLÄCHENANALYSE

Die Bestimmung der Oberflächenchemie der Graphitpulver erfolgte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie an einem Analysegerät der Firma Surface Science Instruments, Modellname „S-Probe“ am Zentrum für Angewandte Analytik ZAA des Fraunhofer ISC.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Planté in *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* (Hrsg.: Académie des Sciences), Mallet-Bachelier, Paris, **1860**, S. 640–642.
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, "Statistik Altbatterien", zu finden unter www.bmub.bund.de/P2741/, **2017**.
- [3] Umweltbundesamt, "Altbatterien", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertungsentsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altbatterien>, **2017**.
- [4] Umweltbundesamt, "2011 battery recycling figures for Germany", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/waste-resources/product-stewardship-waste-management/batteries/2011-battery-recycling-figures-for-germany#textpart-1>, **2013**.
- [5] C. Pillot, *The rechargeable battery market and main trends 2014–2025*, Fort Lauderdale, **2015**.
- [6] E. Karden, P. Shinn, P. Bostock, J. Cunningham, E. Schoultz, D. Kok, *Journal of Power Sources* **2005**, *144*, 505.
- [7] H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal, D. U. Sauer, *Proceedings of the IMechE* **2013**, *227*, 761.
- [8] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder, *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 2.
- [9] H. Budde-Meiwes, D. Schulte, J. Kowal, D. U. Sauer, R. Hecke, E. Karden, *Journal of Power Sources* **2012**, *207*, 30.
- [10] European Committee for Electrotechnical Standardisation, *Lead-acid Starter Batteries – Part 6: Batteries for Micro-Cycle Applications*.
- [11] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 33.
- [12] P. T. Moseley, *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 27.
- [13] P. T. Moseley, *Journal of Power Sources* **2009**, *191*, 134.

- [14] P. T. Moseley, R. F. Nelson, A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* **2006**, *157*, 3.
- [15] D. P. Boden, D. V. Loosemore, M. A. Spence, T. D. Wojcinski, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4470.
- [16] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1961**.
- [17] W. Vielstich, C. H. Hamann, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [18] R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants. Compiled by R. Parsons*, Butterworths Scientific Publications, London, **1959**.
- [19] H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1879**, *243*, 337.
- [20] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508.
- [21] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457.
- [22] D. L. Chapman, *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, *25*, 475.
- [23] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441.
- [24] B. E. Conway, E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 2493.
- [25] B. E. Conway, W. G. Pell, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 637.
- [26] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539.
- [27] B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *Journal of Power Sources* **1997**, *66*, 1.
- [28] E. Gileadi, *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists*, VCH, New York, **1993**.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, London, **2001**.
- [30] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [31] W. Vielstich, W. Schmickler, *Elektrochemie II. Kinetik elektrochemischer Systeme*, Steinkopff, Heidelberg, **1976**.
- [32] F. G. Cottrell, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, *42U*.
- [33] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1955**, *59*, 494.
- [34] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [35] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327.
- [36] A. Ševčík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349.
- [37] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding voltammetry*, 2. Aufl., Imperial College Press, Singapore, London, **2011**.
- [38] A. M. Azzam, J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, H. Rosenberg, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 918.

-
- [39] J. O.'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* **1947**, *43*, 417.
- [40] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1930**, 203.
- [41] J. Tafel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1905**, *50U*.
- [42] J. Heyrovský, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1927**, *46*, 582.
- [43] J. O.'M. Bockris, E. C. Potter, *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *99*, 169.
- [44] K. J. Vetter, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 277.
- [45] P. Rüetschi, P. Delahay, *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 195.
- [46] S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *39*, 163.
- [47] P. Sabatier in *Encyclopédie de science chimique. appliquée aux arts industriels* (Hrsg.: C. Chabrié), Librairie Polytechnique, Paris, **1920**.
- [48] E. B. Budevski, W. J. Lorenz, G. Staikov, *Electrochemical phase formation and growth. An introduction to the initial stages of metal deposition*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [49] M. Volmer, A. Weber, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1926**, 277.
- [50] I. N. Stranski, L. Krastanow, *Monatshefte für Chemie* **1937**, *71*, 351.
- [51] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1949**, *198*, 205.
- [52] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1949**, *198*, 216.
- [53] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2010**.
- [54] M. Paunovic, M. Schlesinger (Hrsg.) *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [55] Y. D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*, Springer Science & Business Media, **2011**.
- [56] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern electroplating*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [57] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochimica Acta* **1983**, *28*, 879.
- [58] B. R. Scharifker, J. Mostany, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *177*, 13.
- [59] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 1103.
- [60] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1940**, *8*, 212.
- [61] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 177.
- [62] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 85.
- [63] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *138*, 225.

- [64] T. F. Sharpe in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1973**, S. 235–347.
- [65] S. C. Barnes, R. T. Mathieson in *Batteries 2. Research and development in non-mechanical electrical power sources* (Hrsg.: D. H. Collins), Symposium Publications Division, Pergamon Press, Oxford, New York, **1965**, S. 41–54.
- [66] K. J. Vetter, *Chemie Ing. Techn.* **1973**, *45*, 213.
- [67] P. Ruetschi, R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1323.
- [68] G. Archdale, J. A. Harrison, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *34*, 21.
- [69] D. Pavlov, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 1103.
- [70] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, *Journal of Power Sources* **2004**, *137*, 288.
- [71] J. Kowal, D. Schulte, D. U. Sauer, E. Karden, *Journal of Power Sources* **2009**, *191*, 42.
- [72] J. Kowal, *Spatially-resolved impedance of nonlinear inhomogeneous devices*, Shaker Verlag GmbH, Aachen, **2010**.
- [73] D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4444.
- [74] S. Schaeck, A. O. Stoermer, F. Kaiser, L. Koehler, J. Albers, H. Kabza, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1541.
- [75] D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology. Science and Technology*, Elsevier Science [Imprint]; Elsevier Science & Technology Books, San Diego, **2011**.
- [76] K. E. Gubbins, R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 469.
- [77] J. Mrha, K. Micka, J. Jindra, M. Musilová, *Journal of Power Sources* **1989**, *27*, 91.
- [78] B. Culpin in *Encyclopedia of electrochemical power sources* (Hrsg.: J. Garche, C. K. Dyer), Academic Press; Imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, **2009**, S. 705–714.
- [79] P. Rüetschi, R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.* **1958**, *105*, 555.
- [80] K. R. Bullock, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 327.
- [81] D. Berndt, *Journal of Power Sources* **2001**, *100*, 29.
- [82] D. Berndt in *Handbook of battery materials* (Hrsg.: C. Daniel, J. O. Besenhard), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**, S. 169–196.
- [83] P. Kurzweil, J. Garche in *Lead-acid batteries for future automobiles* (Hrsg.: J. Garche), Elsevier, Amsterdam, **2017**, S. 27–96.
- [84] P. T. Moseley, D. A.J. Rand, B. Monahov, *Journal of Power Sources* **2012**, *219*, 75.
- [85] A. Jossen in *Encyclopedia of electrochemical power sources* (Hrsg.: J. Garche, C. K. Dyer), Academic Press; Imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, **2009**, S. 478–488.

-
- [86] A. F. Hollenkamp in *Encyclopedia of electrochemical power sources* (Hrsg.: J. Garche, C. K. Dyer), Academic Press; Imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, **2009**, S. 638–647.
- [87] K. Peters, D.A.J. Rand, P. T. Moseley in *Lead-acid batteries for future automobiles* (Hrsg.: J. Garche), Elsevier, Amsterdam, **2017**, S. 213–234.
- [88] P. T. Moseley, D. A. Rand in *ECS Transactions*, ECS, **2012**, S. 3–16.
- [89] D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5155.
- [90] M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Muñoz, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4458.
- [91] D. P. Boden, J. Arias, F. A. Fleming, *Journal of Power Sources* **2001**, *95*, 277.
- [92] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, *Journal of Power Sources* **1997**, *64*, 147.
- [93] L. T. Lam, R. Louey, *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 1140.
- [94] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, *Journal of Power Sources* **2009**, *191*, 58.
- [95] D. Pavlov, P. Nikolov, *Journal of Power Sources* **2013**, *242*, 380.
- [96] H. Dietz, M. Radwan, H. Döring, K. Wiesener, *Journal of Power Sources* **1993**, *42*, 89.
- [97] K. R. Bullock, *Celebration of lead-acid 150 years* **2010**, *195*, 4513.
- [98] B. T. Kelly, *Physics of graphite*, Applied Science, London, Englewood, N.J., **1981**.
- [99] K. Kinoshita in *Handbook of battery materials* (Hrsg.: C. Daniel, J. O. Besenhard), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2011**, S. 269–284.
- [100] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes. Properties, processing, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., **1993**.
- [101] K. Kinoshita, *Carbon. Electrochemical and physiochemical properties*, Wiley, New York, N.Y., **1988**.
- [102] R. L. McCreery, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2646.
- [103] M. Wissler, *Journal of Power Sources* **2006**, *156*, 142.
- [104] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Nature* **1971**, *231*, 175.
- [105] M. Shiraishi, *Kaitei Tansozairyo Nyumon (Introduction to Carbon Materials)*, Carbon Soc. Jpn., Tokyo, **1984**.
- [106] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [107] L. A. Pesin, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 1.
- [108] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2636.
- [109] R. W. Pekala, F. M. Kong, *J. Phys. Colloques* **1989**, *24*, 33–40.

- [110] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulse, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145*, 90.
- [111] V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 69.
- [112] R. Petričević, G. Reichenauer, V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 41.
- [113] R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *221*, 144.
- [114] M. Wiener, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2009**.
- [115] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE International, Houston, **1974**.
- [116] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3135.
- [117] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 191.
- [118] E. Mahé, D. Devilliers, C. Comminellis, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 2263.
- [119] R. Schweiss, A. Pritzl, C. Meiser, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A2089-A2094.
- [120] J. A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E306.
- [121] H. B. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2959.
- [122] P. Drossbach, J. Schulz, *Electrochimica Acta* **1964**, *9*, 1391.
- [123] M. P. J. Brennan, O. R. Brown, *J Appl Electrochem*, *2*, 43.
- [124] H. Thiele, E. Weise, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1951**, *55*, 193.
- [125] J. P. Randin in *Electrochemical Materials Science* (Hrsg.: J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White), Springer-Verlag, New York, **2013**, S. 473–537.
- [126] G. N. Kokhanov, N. G. Milova, *Elektrokhimiya* **1969**, *5*, 93.
- [127] G. N. Kokhanov, *Elektrokhimiya* **1971**, *7*, 1606.
- [128] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 950.
- [129] G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3382.
- [130] H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, J. C. Angus, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L133-L136.
- [131] J.-P. Randin, E. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, *58*, 313.
- [132] K. F. Blurton, *Electrochimica Acta* **1973**, *18*, 869.
- [133] H. P. Boehm, *Carbon* **1994**, *32*, 759.
- [134] H. P. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145.

-
- [135] L. R. Radovic in *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems* (Hrsg.: E. Frackowiak, F. Béguin), CRC Press, Boca Raton, **2010**, S. 163–219.
- [136] L. R. Radovic, B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5917.
- [137] V. A. Garten, D. E. Weiss, J. B. Willis, *Aust. J. Chem.* **1957**, *10*, 309.
- [138] M. T. McDermott, K. Kneten, R. L. McCreery, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3124.
- [139] M. T. McDermott, R. L. McCreery, *Langmuir* **1994**, *10*, 4307.
- [140] T. J. Fabish, D. E. Schleifer, *Carbon* **1984**, *22*, 19.
- [141] T.J. Fabish, M.L. Hair, *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, *62*, 16.
- [142] D. Rivin, *Rubber Chemistry and Technology* **1971**, *44*, 307.
- [143] P. Chen, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3958.
- [144] P. Chen, M. A. Fryling, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3115.
- [145] P. Actis, A. Denoyelle, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 402.
- [146] R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1349.
- [147] N.G. Ferreira, L.L.G. Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 1523.
- [148] J. van de Lagemaat, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *475*, 139.
- [149] A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci* **2007**, *2*, 355.
- [150] C.-T. Hsieh, H. Teng, *Carbon* **2002**, *40*, 667.
- [151] D. Qu, *Journal of Power Sources* **2002**, *109*, 403.
- [152] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, *39*, 937.
- [153] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature materials* **2008**, *7*, 845.
- [154] T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1985**, *89*, 138.
- [155] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fischer, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 3180.
- [156] N. Ooi, A. Rairkar, J. B. Adams, *Carbon* **2006**, *44*, 231.
- [157] J.-P. Randin, E. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *36*, 257.
- [158] J.-P. Randin, E. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *54*, 93.
- [159] H. Gerischer, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4249.
- [160] H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1930.
- [161] M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Kötz, R. Gallay, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A33.
- [162] K. R. Kneten, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2518.

- [163] T. N. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 680.
- [164] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10697.
- [165] H. Gerischer, *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1677.
- [166] S. Alehashem, F. Chambers, J. W. Strojek, G. M. Swain, R. Ramesham, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2812.
- [167] G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A.P. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4612.
- [168] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon* **2005**, *43*, 1303.
- [169] A. J. Appleby, J. Marie, *Electrochimica Acta* **1979**, *24*, 195.
- [170] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498.
- [171] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* **2006**, *157*, 11.
- [172] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D.F. Ramsay, K. S.W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1739.
- [173] H. Shi, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 1633.
- [174] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 765.
- [175] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760.
- [176] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 7334.
- [177] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *Electrochemistry Communications* **2012**, *16*, 34.
- [178] G. Feng, D.-E. Jiang, P. T. Cummings, *Journal of chemical theory and computation* **2012**, *8*, 1058.
- [179] M. Barak, *NASA STI/Recon Technical Report A* **1980**, *81*.
- [180] M. R. Deakin, K. J. Stutts, R.M. Wightman, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *182*, 113.
- [181] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Langmuir* **2005**, *21*, 6282.
- [182] N. Katsuki, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2358.
- [183] D. Laser, M. Ariel, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *52*, 291.
- [184] P. Daubinger, J. Kieninger, T. Unmüßig, G. A. Urban, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 8392.
- [185] K. Fabisiak, M. Kowalska, M. Szybowicz, K. Paprocki, P. Popielarski, A. Wrzyszczyński, L. Mosińska, G. K. Zhusupkalieva, *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 935–940.

-
- [186] R. J. W. E. Lahaye, H. K. Jeong, C. Y. Park, Y. H. Lee, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 125435.
- [187] J.-A. Yan, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 17.
- [188] J. Ristein, M. Riedel, L. Ley, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E315.
- [189] J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 695.
- [190] W. Vogel, L. Lundquist, P. Ross, P. Stonehart, *Electrochimica Acta* **1975**, *20*, 79.
- [191] R. J. Bellows, E. P. Marucchi-Soos, D. T. Buckley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1235.
- [192] A. M. de Becdelièvre, J. de Becdelièvre, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *294*, 97.
- [193] P. Stonehart, P. N. Ross, *Catalysis Reviews* **1975**, *12*, 1.
- [194] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 8945.
- [195] A. Capon, R. Parsons, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *45*, 205.
- [196] H. A. Schwarz, *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 101.
- [197] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for chemists*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [198] J. Settlein, J. Oehm, B. Bozkaya, H. Leicht, M. Wiener, G. Reichenauer, G. Sextl, *Journal of Energy Storage* **2018**, *15*, 196.
- [199] C. Scherdel, T. Scherb, G. Reichenauer, *Carbon* **2009**, *47*, 2244.
- [200] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- [201] ISO, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption -- BET method*, **2010**.
- [202] R. W. Magee, *Rubber Chemistry and Technology* **1995**, *68*, 590.
- [203] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 319.
- [204] M. Zeller, V. Lorrmann, G. Reichenauer, M. Wiener, J. Pflaum, *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 598.
- [205] R. W. Pekala, C. T. Alviso, *MRS Online Proceedings Library Archive* **1992**, *270*, 63.
- [206] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6880.
- [207] V. Lorrmann, G. Reichenauer, C. Weber, J. Pflaum, *Electrochimica Acta* **2012**, *86*, 232.
- [208] L. Vilčiauskas, M. E. Tuckerman, G. Bester, S. J. Paddison, K.-D. Kreuer, *Nature chemistry* **2012**, *4*, 461.
- [209] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, *397*, 601.

- [210] M. Esai Selvan, D. J. Keffer, S. Cui, S. J. Paddison, *Molecular Simulation* **2010**, *36*, 568.
- [211] C. Dellago, M. M. Naor, G. Hummer, *Physical review letters* **2003**, *90*, 105902.
- [212] Y. Oren, H. Tobias, A. Soffer, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *162*, 87.
- [213] A. Jossen, *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 530.
- [214] Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, *Journal of Power Sources* **2001**, *102*, 155.
- [215] M. Thele, J. Schiffer, E. Karden, E. Surewaard, D. U. Sauer, *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 31.
- [216] B. O. Myrvold, *Journal of Power Sources* **2003**, *117*, 187.
- [217] B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1679.
- [218] B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1416.
- [219] C. Francia, M. Maja, P. Spinelli, *Journal of Power Sources* **2000**, *85*, 110.
- [220] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11407.
- [221] J. Settelein, H. Lorrmann, G. Sextl, *Electrochimica Acta* **2017**, *233*, 173.
- [222] V. Danel, V. Plichon, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 771.
- [223] M. Jordan in *Fundamentals of electrochemical deposition* (Hrsg.: M. Paunovic, M. Schlesinger), John Wiley & Sons, **2010**, S. 249.
- [224] M. E. Hyde, R. G. Compton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *549*, 1.
- [225] H. Bort, K. Jüttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochimica Acta* **1983**, *28*, 985.
- [226] H. Sato, M. Yui, H. Yoshikawa, *Journal of Nuclear Science and Technology* **1996**, *33*, 950.
- [227] E. J. Ritchie, *Trans. Electrochem. Soc.* **1947**, *92*, 229.
- [228] B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1663.
- [229] D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4435.
- [230] G. Hoffmann, W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *180*, 565.
- [231] I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, *9ABC SI* **2002**, *107*, 167.
- [232] J. R. Pierson, P. Gurlusky, A. C. Simon, S. M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 1463.
- [233] A. C. Simon, S. M. Caulder, P. J. Gurlusky, J. R. Pierson, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 463.
- [234] A. Serruya, J. Mostany, B. R. Scharifker, *Faraday Trans.* **1993**, *89*, 255.
- [235] K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 345.

[236] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources* **2003**, *113*, 363.

NOMENKLATUR

ABKÜRZUNGEN

a_i	Aktivität und anodische Stromwelle
C	Kapazität
C_{dif}	Kapazität der diffusen Doppelschicht
C_{DL}	Differentielle Doppelschichtkapazität
C_{DS}	Intergrale Doppelschichtkapazität
C_{N}	Nominelle Ladungsmenge einer Batterie
C_{starr}	Kapazität der starren Doppelschicht
c_i	Kathodische Stromwelle
D	Diffusionskoeffizient
d	mittlerer Partikeldurchmesser aus Sorptionsdaten berechnet
E_0	Elektromotorische Kraft der Zelle
e^-	Elektron
ΔG	Freie Energie
H_{ad}	Adsorbiertes Wasserstoffion
i	Index
i_c	kapazitiver Strom
I_c	Stromaufnahme nach Ladehistorie (aus DCA-Test)
I_d	Stromaufnahme nach Entladehistorie (aus DCA-Test)
I_{DCA}	Dynamische Stromaufnahme
I_{DL}	Stromfluss durch Ladung der elektrochemischen Doppelschicht
I_f	Stromaufnahme in simuliertem Fahrzyklus (aus DCA-Test)
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j_{D}^+	Kathodische Durchtrittsströmdichte
\bar{j}_{D}	Anodische Durchtrittsströmdichte
j_{D}	Durchtrittsströmdichte
j_{inst}	Stromdichte durch instantane Keimbildung
j_{prog}	Stromdichte durch progressive Keimbildung

j_m	Stromdichte des Stromwellenmaximums
k^0	Geschwindigkeitskonstante
k_N	Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung
L_a, L_c	Kristallitlänge, Kristallithöhe
m_T	Geschwindigkeit des Massentransports
M	Molare Masse
Me	Metall
Me^{z+}	Metallion
N	Anzahl
N_0	Maximale Keimzahldichte
N_c	Kritische Clustergröße
N_{sat}	Sättigungskeimzahldichte
P_{H_2}	Partialdruck von Wasserstoff
P_{O_2}	Partialdruck von Sauerstoff
Q	Elektrische Ladung
Q_{DL}	Elektrische Ladung, gespeichert in der elektrochemischen Doppelschicht
R	Elektrischer Widerstand
S_{BET}	Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
S_{ext}	Spezifische externe Oberfläche
S_{ox}	Oxidierter Spezies
S_{red}	Reduzierter Spezies
T	Temperatur
t	Zeit
t_m	Zeit des Stromwellenmaximums
U	Spannung
V_{mic}	Mikroporenvolumen
z_i	Ionische Wertigkeit

SYMBOLE

α	Durchtrittsfaktor
β	Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen
ε	Dimensionsloser Parameter im Nukleationsmodell
η	Überspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
γ	Oberflächenspannung
Λ	Parameter zur Beschreibung der Reversibilität einer Redoxreaktion
μ_i	Chemisches Potential
μ_i^0	Chemisches Potential unter Standardbedingungen
μ_i^*	Elektrochemisches Potential
ν_i	Stöchiometrische Wertigkeit
φ_i	Elektrisches Potential

φ_0	Galvani-Spannung
φ_{00}	Standard-Galvani-Spannung
ρ	Dichte
τ	Abklingdauer einer Kondensatorentladung
θ	Bedeckungsgrad
θ_{ex}	Bedeckungsgrad ohne Überlapp
Ω	Korrekturterm im Nukleationsmodell

AKRONYME

1BS	Monobasisches Bleisulfat ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)
3BS	Tribasisches Bleisulfat ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
AGM	Blei-Batterie mit Glasfaserseparator (<i>Absorbent Glass Matt</i>)
BET	Brunauer, Emmet und Teller
C1...C5	amorpher Kohlenstoff eins bis fünf, mit ansteigender externer Oberfläche
CV	Zyklovoltammogram
DCA	Dynamische Stromaufnahme (engl. <i>dynamic charge acceptance</i>)
DEMS	Differentielle, elektrochemische Massenspektrometrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DOS	Elektronische Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i>)
FR	Flammruß
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>)
HOPG	Hochgeordneter, pyrolytischer Graphit
NAM	Negative Aktivmasse
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
ORR	Sauerstoffrekombinationsreaktion
PTFE	Teflon
REM	Rastelektronenmikroskop
RF	Resorcin-Formaldehyd
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
SLI	Starterbatterie im Auto (engl. <i>starting, lightning and ignition</i>)
SOC	Ladezustand (engl. <i>state of charge</i>)

KONSTANTEN

e_0	Elementarladung
F	Faraday Konstante
π	Pi
R	Universelle Gaskonstante